

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Moïse HAISSINSKY

1^{re} Thèse :

ACTION DE L'OXYGÈNE DANS LA RADIOLYSE DE L'EAU
ET DES SOLUTIONS AQUEUSES

2^e Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 15 Janvier 1959 devant la Commission d'examen

MM. E. BAUER

Président

M. CURIE

G. CHAMPETIER

} *Examineurs*

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Moïse HAISSINSKY

1^{re} Thèse :

**ACTION DE L'OXYGÈNE DANS LA RADIOLYSE DE L'EAU
ET DES SOLUTIONS AQUEUSES**

2^e Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ



Soutenues le 15 Janvier 1959 devant la Commission d'examen

MM. E. BAUER

Président

M. CURIE

G. CHAMPETIER

Examineurs

FACULTÉ des SCIENCES de L'UNIVERSITÉ de PARIS

— PROFESSEURS —

DOYEN : J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse sup. et Alg. sup.	DE CUGNAC		Biol. Vég. (P.C.B.).	ROCH (E.)	T	Géologie.
FOCH	T	Méc. phys. et expérim.	M^{me} CAUCHOIS	T	Chimie Physique.	SCHATZMANN		Astrophysique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique génér.	THELLIER	T	Physique du Globé.	TERMIER	T	Paléontologie stratigr.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	L'HERITIER	T	Génétique.	ZAMANSKY	T	Mathém. générales.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	GRIVET	T	Radioélectricité.	+ JOLIOT	T	Physiq. nucléaire et Rad
GARNIER	T	Géométrie sup.	PONCIN	T	Méc. des fluides.	LENNUIER		Physique (P.C.B.).
PERES	T	Méc. des fluides et appl.	DUBREIL	T	Arith. et théorie des nombres.	RIZET		Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	QUELET	T	Chimie organique.	M^{me} TONNELAT		Théories physiques.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).
BARRABE	T	Géol. struct. et Géol. app.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.	SOUCHAY		Chimie générale.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabil. et Physique Math.	CUVILLIER	T	Géol. struct. et Géol. app.	AIGRAIN		Physique (P.C.B.).
J. BOURCART	T	Géogr. phys. et Géol. dyn.	JUNG	T	Pétrographie.	BRUSSET		Chimie minérale.
PLANTEFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Microscopie et diff. élect.	M. LEVY		Physique théorique.
GRASSE	T	Evol. des êtres organ.	WIEMANN	T	Chimie organiq. et struct.	LENORMANT		Physiologie.
PREVOST	T	Chimie organique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. cél.	M^{me} CHAIX		Chimie biologique.
BOULIGAND	T	Appl. de l'analyse à la Géométrie.	VASSY	T	Phys. de l'atmosphère.	M^{me} HUREL-PY		Biol. Vég. (P.C.B.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTOUCHES		Théories physiques.	PIAUX		Chimie (P.C.B.).
WYART	T	Minéralogie.	M. PRUVOST	T	Géologie.	BRUN		Méc. expér. des fluides.
TEISSIER	T	Zoologie.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).	LEDERER	T	Chimie biologique.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	HOCART	T	Minéralogie.	M^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).	M^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
MONNIER	T	Physiol. des fonctions.	COUTEAUX	T	Biol. animale (P.C.B.).	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	MAY	T	Biol. animale (P.C.B.).	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHOQUET	T	Calc. différ. et Intégral.	DUBOIS J.-E.	T	Chimie (S.P.C.N.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).	LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie Générale.	GUINIER	T	Physique générale.	MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
FAVARD	T	Mécanique Générale.	JOST	T	Physiologie comparée.	OLMER	T	Energétique générale. Enseignement.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FORTET	T	Calc. des probabilités.	ROUAULT	T	Physique.
M^{me} COUSIN	T	Biologie anim. (S.P.C.N.).	SCHWARTZ	T	Méth. Math. de la phys.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
CHRETIEN	T	Chimie minérale.	CHOUARD	T	Physiologie Végétale.	BARCHIEWITZ		Chimie Physique.
P. DRACH	T	Zoologie.	MALAVARD	T	Aviation.	BROSSEL		Physique atomique.
KASTLER	T	Physique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	NORMANT	T	Chimie organique.	CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BENARD	T	Chimie (P.C.B.).	CASTAING		Physique générale.
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).	CURIEN		Minéralogie et Cristallog.
GAUTHERET	T	Biol. Végétale (P.C.B.).	DUGUE	T	Statistiques mathém.	MOYSE		Physiologie végétale.
LUCAS	T	Recherches physiques.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).	NOIROT		Evolution des Etres org.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	ULRICH	T	Physiol. Végétale.	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
M. MORAND	T	Enseignement de Phys.	MARECHAL	T	Optique théorique et app	PULLMAN		Chimie théorique.
SOLEILLET	T	Physique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.	TEILLAC		Physique nucléaire et Rad.
FORTIER	T	Mécanique expér. des fl.	CHADEFAUD		Botanique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
DANJON	T	Astronomie.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).	VILLE		Econométrie.
LAPORTE	T	Phys. générale et Radio.	M^{me} LE BRETON	T	Physiologie générale.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
JANET	T	Mécan. anal. et Méc. cél.	SALEM	T	Math. générales.	DODE		Chimie.
PETIT	T	Biol. maritime.	LELONG	T	Math. générales.	FREYMANN		Physique (S.P.C.N.).
QUENEY	T	Météorologie et dyn. atm.	DEVILLERS		Anat. et Hist. comparées.	GUINOCHET		Biol. Vég. (ORSAY).
GALLIEN	T	Embryologie.	EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
EICHHORN	T	Biol. Vég. (P.C.B.).	FRANÇON		Physique (S.P.C.N.).	M^{me} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
			GLANGEAUD	T	Géogr. phys. et Géol. dyn.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
			PISOT	T	Calcul des Probabilités.			

Secrétaire Général C. MONIER

1. INTRODUCTION

La Radiologie des solides et ses applications

La radiologie des solides est une discipline qui a connu une véritable explosion au cours de ces dernières années. Elle s'est développée à la fois dans le domaine fondamental et dans celui des applications. Les progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes de diffusion des rayons X, de fluorescence, de diffusion neutronique, etc., ont permis de réaliser des avancées importantes dans la connaissance de la structure et des propriétés des matériaux.

A LA MEMOIRE DE

MARIE CURIE, ANDRE DEBIERNE, IRENE ET FREDERIC JOLIOT, FREDERIC PANETH

Il est un plaisir pour moi de vous adresser ces quelques lignes. Elles sont destinées à ceux qui, comme moi, ont été marqués par la passion de la recherche scientifique. Elles sont aussi destinées à ceux qui, comme moi, ont été marqués par la passion de la vie.

La science est une aventure. Elle est une quête de la vérité. Elle est une quête de la connaissance. Elle est une quête de la beauté.

A MES JEUNES COLLEGUES QUI ONT BIEN

VOULU M'APPORTER LEUR COLLABORATION

LOYALE ET AMICALE

La science est une aventure. Elle est une quête de la vérité. Elle est une quête de la connaissance. Elle est une quête de la beauté.

La science est une aventure. Elle est une quête de la vérité. Elle est une quête de la connaissance. Elle est une quête de la beauté.

A JEANNE, MICHEL et JACQUES

I. INTRODUCTION

a) Radiolyse de solutions aqueuses homogènes

Le sort chimique d'un composé soumis en solution, particulièrement en solution aqueuse, à l'action d'un rayonnement ionisant, est déterminé, du point de vue purement expérimental, par un grand nombre de facteurs. L'expérience montre que parmi ceux-ci les plus importants sont les suivants :

1) La nature chimique du composé lui-même, sa fragilité, son aptitude à des transformations d'oxydo-réduction, à l'hydrolyse, etc.. Le potentiel électrochimique qui correspond à la réaction de rédox est, notamment, décisif pour les composés minéraux.

2) La nature du rayonnement, plus exactement la densité d'ionisation que celui-ci produit dans le milieu examiné. On exprime ce facteur par le "transfert d'énergie linéaire" ou TEL qui indique pour les milieux condensés le nombre de paires d'ions par micron ou l'énergie dissipée en KeV par micron.

3) La concentration du soluté.

4) La nature de l'atmosphère gazeuse au contact de la solution et dont celle-ci est saturée, du moins initialement. Un cas particulier et particulièrement important se présente lorsqu'on opère en l'absence d'une telle atmosphère, avec des solutions dégazées.

5) La présence d'un deuxième ou de plusieurs solutés, même inertes vis-à-vis du composé irradié et de son produit radiolytique final, mais capables de réagir avec les dérivés

I. INTRODUCTION

a) Éléments de solutions admissibles

Digitized by the Internet Archive
in 2026

radiolytiques intermédiaires ou, directement ou indirectement, avec le rayonnement, ou bien, simplement, de modifier appréciablement les conditions d'absorption de l'énergie.

6) Le pH des solutions aqueuses.

Chacun de ces facteurs peut avoir des répercussions quantitatives sur l'évolution du système irradié, mais les effets sont parfois même qualitatifs. C'est ainsi, en prenant quelques exemples parmi les observations effectuées dans notre laboratoire, que les rayons γ du radio-cobalt (0,2 KeV/micron) ou les rayons X de quelques dizaines de MeV (2 KeV/micron environ) réduisent partiellement l'acide arsénique ou l'iode ou oxydent partiellement les acides arsénieux et iodhydrique, tandis que les rayons α de 5 MeV produisent seulement l'oxydation de ces deux derniers acides (1, 2). Cette réaction est la seule observable dans le cas des arsénites en solution diluée, mais pour des concentrations supérieures à 0,2 M environ, il s'y superpose la formation d'arsenic-élément (2). Les ferrocyanures sont oxydés en solution acide par les rayons γ , mais en solution alcaline on observe la réaction inverse, réduction des ferricyanures (3). Par contre, les vanadates sont réduits en solution de H_2SO_4 0,8 N, mais avec l'augmentation du pH cette réduction devient partielle et les composés de V^{IV} sont en partie oxydés (4).

L'importance ou même le sens des effets produits par chacun des facteurs indiqués plus haut peut varier lorsque l'un des autres facteurs varie en même temps. Le sulfate ferreux, par exemple, est oxydé en solution acide par les rayonnements ionisants en présence ou en absence d'air. Si on ajoute à la solution irradiée certains composés organiques, alcools, acides (5), hydrocarbures (6), les rendements augmentent considérablement en présence d'air, mais en l'absence de ce gaz le sel ferreux n'est plus oxydé et le sulfate ferrique est réduit (cas du cyclohexane) ou bien l'oxydation

est partielle et on atteint un état stationnaire $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (cas du benzène) (6).

En l'absence de réactions en chaîne le rapport des rendements d'oxydation par les rayons γ , en présence d'oxygène et en son absence, est souvent de l'ordre de 2 à 3. On trouve le rapport 3 aussi pour la radiosensibilité de diverses cellules et tissus biologiques (7). Ce rapport est plus petit pour les rayons α et est souvent compris entre 1,3 et 1,5.

Les derniers exemples mettent tout de suite en relief l'importance fondamentale du rôle de l'oxygène, ou comme on dit de l'"effet oxygène", en chimie des radiations et en radiobiologie. Il a été reconnu depuis longtemps par les spécialistes. Dans son ouvrage "The Chemical Effects of α rays and electrons" édition 1928, Lind a énoncé (8) un principe d'exclusivité de l'oxydation, selon lequel la présence d'oxygène supprime les réactions de décomposition que subissent les divers gaz lorsqu'ils sont irradiés seuls aux rayons α et se transforment en produits d'oxydation. Divers auteurs ont montré par la suite (9, 10, 11) que le rayonnement électromagnétique ionisant (rayons X), contrairement aux rayons α , ne décomposait pratiquement pas l'eau pure exempte d'oxygène. Loiseleur et Latarjet ont particulièrement insisté (12) sur le rôle essentiel de "l'activation" de l'oxygène dans les réactions radiolytiques et radiobiologiques. Ils y ont été amenés par les expériences qu'ils ont réalisées sur la formation de l'eau oxygénée, sur la formation de peroxydes formés lors de l'irradiation d'alcools, d'aldéhydes ou d'acides organiques en solution aqueuse et sur les transformations radiolytiques de réactifs spécifiques des peroxydases.

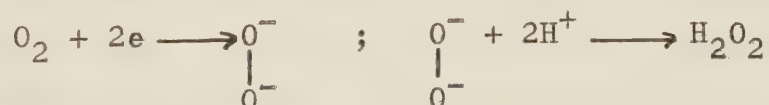
Depuis on a retrouvé l'effet d'oxygène dans d'innombrables réactions radiolytiques. Divers exemples en ont été déjà cités pour les solutions aqueuses. Ajoutons encore que la présence d'oxygène est une condition essentielle des

"effets prolongés" qu'on observe pour certaines de ces réactions après l'irradiation. L'effet a été découvert par Loiseleur (13) dans l'irradiation de la tyrosine aux rayons X. Les travaux de N. Bach (14) constituent une extension implicite du principe d'exclusivité de Lind aux liquides et solides organiques : les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes et les acides soumis à l'action des rayons γ ou X forment en présence d'oxygène des peroxydes, des aldéhydes, des cétones et des acides au lieu d'hydrocarbures gazeux plus simples, d'hydrogène et d'autres produits de réduction.

L'effet d'oxygène se manifeste encore dans la formation radiolytique des polymères et dans les transformations ultérieures que ceux-ci subissent sous l'effet des rayonnements : la polymérisation ne se produit généralement qu'en l'absence d'oxygène (15) et la dégradation, dans les solvants organiques, de polymères déjà formés exige, par contre, la présence d'oxygène (16, 17). Ce gaz a une influence considérable aussi sur la réticulation des polymères, soit en modifiant la nature des produits formés (18), soit en diminuant fortement le rendement (19).

Le caractère très général de l'effet d'oxygène en radiobiologie a été souligné récemment par Gray (7) qui l'a admirablement résumé.

Pour interpréter cet effet en solution aqueuse Loiseleur et Latarjet avaient admis (12) l'activation directe, l'ionisation de l'oxygène par le rayonnement en écrivant :



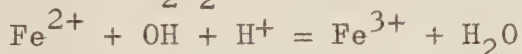
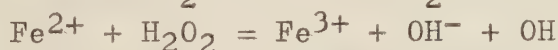
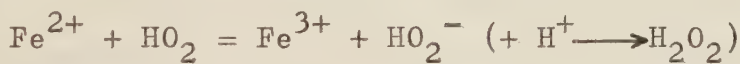
Nous savons que les actions des rayonnements ionisants sur les solutions diluées sont considérées maintenant comme indirectes, produites par l'intermédiaire des fragments

du solvant qui absorbe pratiquement toute l'énergie dissipée dans le milieu irradié. C'est le cas de l'oxygène dont la solubilité dans l'eau pure à 20° C sous une pression partielle de 0,2 atmosphère est de 0,3 millimol/l., et sous une atmosphère de 1,4 millimol/l. environ.

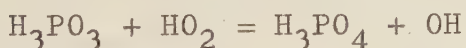
Les théories radicalaires attribuent notamment la formation de H_2O_2 dans l'eau aérée principalement aux réactions :



Ce même radical HO_2 est responsable de l'augmentation des rendements des radio-oxydations, par exemple du sulfate ferreux en solution acide. On admet dans ce cas le mécanisme classique de Haber et Weiss :



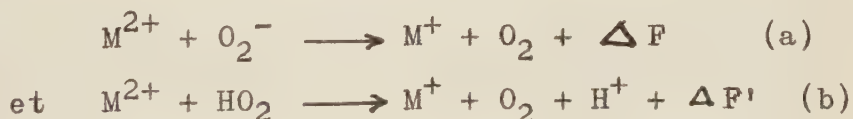
De même, pour l'oxydation de l'acide phosphoreux :



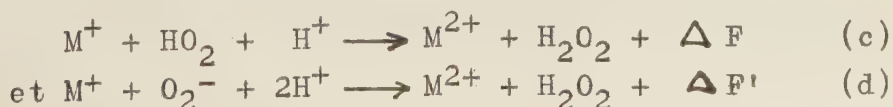
Ainsi chaque atome H se transformant en HO_2 devient capable d'oxyder 3 équivalents auxquels on doit ajouter un équivalent oxydé par les radicaux libres OH. Comme en solution dégazée seuls ces derniers radicaux oxydent, on devrait s'attendre à ce que les rendements d'oxydation en solution aérée soient augmentés au moins 4 fois par rapport aux solutions dégazées, sans même tenir compte des réactions inverses dans ces dernières solutions par les atomes H. En réalité, en l'absence de réactions en chaîne, ces rendements sont généralement plus faibles, souvent, comme nous l'avons dit,

voisins de 3 et varient d'ailleurs avec la concentration du soluté et avec les autres conditions du milieu. Ce n'est qu'un examen cinétique précis dans chaque cas particulier qui permet d'interpréter les rapports mesurés et il serait osé d'affirmer que cette opération est toujours couronnée de succès.

On doit noter une propriété remarquable du radical HO_2 qui peut être considéré comme un acide faible : $\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^-$. Le pK de cette réaction de dissociation ayant été évalué à 2,5, on doit s'attendre à ce qu'en milieu neutre ou alcalin le radical-ion O_2^- se comporte comme agent de réduction par un mécanisme de transfert électronique : $\text{M}^{n+} + \text{O}_2^- \longrightarrow \text{M}^{(n-1)+} + \text{O}_2$. Cette propriété a été effectivement invoquée pour interpréter certaines réductions radiolytiques. Mais il serait erroné de prendre cette hypothèse à la lettre et de supposer que le radical HO_2 a seulement des propriétés oxydantes et O_2^- seulement des propriétés réductrices. Du point de vue thermodynamique, une espèce chimique A est réductrice ou oxydante relativement à un couple B/B', selon que la première ou la seconde réaction est associée à une diminution d'enthalpie libre. Si on considère par exemple le couple de réactions :



on voit que la différence $\Delta F - \Delta F'$ est égale à la différence entre $\Delta F_{\text{HO}_2} = + 3 \text{ kcal/mol}$ et $\Delta F_{\text{O}_2^-} = + 13 \text{ kcal/mol}$, soit à 10 kcal/mol. Si la réaction (a) est possible, la réaction (b) le sera également, pourvu que la diminution d'enthalpie libre ΔF soit supérieure à 10 kcal/mol. Il en est de même pour le couple de réactions d'oxydation :



Il est vrai cependant que les réactions radiolytiques observées résultent généralement de multiples processus de compétition et le ralentissement d'une réaction donnée par suite d'une augmentation parfois même légère de son énergie d'activation, dûe par exemple au passage $\text{HO}_2 \longrightarrow \text{O}_2^-$ ou vice-versa, peut lui être fatale.

Le radical libre HO_2 a été souvent invoqué pour interpréter l'"effet oxygène" dans le comportement radiolytique de substances organiques à intérêt biochimique ou dans les phénomènes radiobiologiques, par exemple des effets prolongés et des effets de protection. Au colloque qui s'est déroulé à Paris en janvier 1957,⁽²⁰⁾ la question a été discutée d'une façon approfondie et il s'en est dégagé une impression générale qu'on a quelque peu abusé dans les interprétations ayant recours à ce radical. La plupart des auteurs admettent des mécanismes faisant intervenir des peroxydes ou des hydroperoxydes organiques :

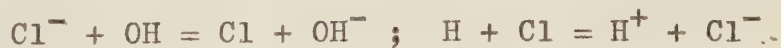


On doit cependant signaler que selon Mme Alper ⁽²¹⁾ ni ce mécanisme de peroxydes ni le radical HO_2 ne peuvent expliquer d'une façon satisfaisante les actions des radiations sur les cellules vivantes en présence d'oxygène. L'auteur revient à l'idée de l'action directe ou théorie de la cible. Une cellule ionisée par le passage d'une particule se trouverait dans un état très réactif et les réactions chimiques consécutives à cet acte seraient modifiées en présence d'oxygène en conduisant, par exemple, à la formation de peroxydes organiques. L'auteur cependant ne donne aucune précision sur la nature des altérations produites dans les cellules qui

rendraient celles-ci plus aptes à réagir avec l'oxygène.

Dans toutes ces théories la réactivité de l'oxygène avec les radicaux libres ou avec des molécules altérées est tacitement admise comme un phénomène évident. Je me suis proposé d'examiner de plus près, en partant des propriétés connues de la molécule O_2 , le mécanisme précis de cette réactivité et de voir si celle-ci ne s'étend pas à certains produits radiolytiques pour lesquels la formation de peroxydes intermédiaires est peu probable. La dernière question s'est posée notamment au cours d'études sur les transformations radiolytiques de certains composés minéraux avec des rendements suffisamment élevés pour que l'invocation d'une réaction en chaîne, propagée par l'oxygène, soit inévitable.

En rapport avec ces problèmes se trouve encore la question de l'influence du pH sur les réactions ayant lieu en présence ou en l'absence d'oxygène. On l'observe déjà pour la formation et la décomposition de l'eau oxygénée. Ces deux réactions sont, de plus, affectées par la présence des ions Cl^- ou Br^- . En solution aérée acide ces halogènes inhibent la formation ⁽²²⁾ ; les ions Cl^- en concentration suffisante ont le même effet en solution neutre ⁽²³⁾. En solution acide désaérée, par contre, les ions halogènes exercent une action protectrice contre la destruction de l'eau oxygénée ⁽²⁴⁾. Cette action disparaît en milieu neutre pour les ions Cl^- ⁽²⁴⁾, mais non pour les ions Br^- ⁽²³⁾. Ces effets sont attribués aux réactions :



qui inhibent, en présence d'oxygène, les réactions de formation $HO_2 + HO_2$ et $OH + OH$ et en son absence les processus de destruction $H_2O_2 + H$ et $H_2O_2 + OH$. Elles ne font cependant

pas prévoir d'effet de pH.

Un essai d'interprétation de ces observations sera donné dans le chapitre III. Il fait appel notamment aux notions de transfert électronique entre les produits chargés et neutres présents dans les solutions irradiées.

b) Solutions irradiées en présence de catalyseurs

Le problème de l'"effet d'oxygène" s'est posé de nouveau et d'une façon inattendue lorsque nous avons entrepris l'étude des diverses réactions radiolytiques en présence de catalyseurs solides, semi-conducteurs et métaux. Nous avons cherché des voies qui conduisaient à des augmentations intéressantes des rendements radiochimiques, généralement assez faibles, en vue d'une éventuelle utilisation rationnelle de l'énergie du rayonnement. Plusieurs méthodes peuvent être envisagées :

1) Augmentation de la concentration du soluté de sorte que les effets directs sur le soluté s'ajoutent aux effets radicalaires du solvant.

2) Addition aux solutions irradiées d'accepteurs qui réagiraient avec les radicaux responsables de la réaction inverse, ou bien amélioreraient l'utilisation des radicaux conduisant à la réaction étudiée.

3) Réalisation de conditions permettant la récupération de l'énergie d'excitation du solvant (ou du soluté en solution concentrée).

4) Réalisation de conditions conduisant à un mécanisme de réaction en chaîne.

5) Catalyse hétérogène.

Le premier procédé est souvent limité par la solubi-

lité du composé irradié et présente, de plus, l'inconvénient de provoquer des réactions secondaires gênantes. C'est le cas, par exemple, des solutions aqueuses de l'acide perchlorique qui a été examiné par Cottin (25). Les gains qu'on peut atteindre par le procédé 2) sont nécessairement limités et on connaît trop peu les effets de l'excitation pour pouvoir orienter ses interventions. Au Laboratoire Curie nous avons mis en évidence des mécanismes de réaction en chaîne avec accroissement considérable des rendements pour plusieurs systèmes : oxydation de l'acide phosphoreux (26) et du sulfate uraneux, décomposition de l'hydrazine. Nous reviendrons plus loin sur les deux dernières réactions. Il m'a semblé cependant que la méthode 5), très peu explorée, pourrait conduire à des résultats intéressants.

Il existe un nombre très limité de travaux sur cette question et pour la plupart ils ont été publiés après que nous ayons entrepris nos propres recherches et ils se rapportent principalement aux effets catalytiques en phases gaz-solide. Caffrey et Allen ont obtenu (27) une augmentation notable de la décomposition des vapeurs du n-pentane par les rayons γ à température élevée sur Fe_2O_3 , SiO_2 et autres surfaces de solides. Une action analogue a été observée tout récemment par Kubo et Taniguchi pour la radio-oxydation par les rayons X de SO_2 sur $\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ (28). Quelques autres réactions radiolytiques gazeuses catalysées par des solides ont été signalées par Gibson et al. (29) et par Turkevich (30) à la deuxième conférence Internationale de Genève pour les applications à des fins pacifiques de l'énergie atomique.

En ce qui concerne les solutions aqueuses, Vesselovsky et al. ont signalé (31) que la formation de H_2O_2 dans la soude par les rayons γ est augmentée 4 à 5 fois en présence de ZnO (20 mg/cm³). Vesselovsky et al. ont encore observé une augmentation de 15 % pour le rendement de radio-réduction

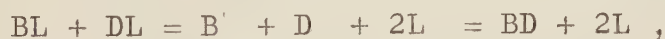
des ions Ce^{4+} en présence de platine. Ce faible effet cependant s'explique en grande partie, selon les auteurs eux-mêmes, par l'accroissement de l'énergie absorbée par le métal (10 % en poids de la solution).

J'ai été amené à entreprendre ces recherches encore par des considérations théoriques. Il est désormais bien établi qu'un stade essentiel de la catalyse hétérogène est l'adsorption d'au moins un des participants de la réaction sur la surface du solide. Dans les théories modernes de la catalyse, on s'accorde, d'autre part, généralement avec Dowden ⁽³²⁾ pour admettre que l'adsorption chimique consiste en un échange électronique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Je ne m'arrêterai pas sur les détails de ces théories qui ont été résumées par divers auteurs, notamment par Trapnell ⁽³³⁾ et par Germain ⁽³⁴⁾ pour les métaux et par Fensham pour les semi-conducteurs ⁽³⁵⁾, à laquelle Aigrain a apporté une contribution importante ⁽³⁶⁾.

Pour ces derniers la théorie a été développée d'une façon particulièrement séduisante par Wolkenstein ⁽³⁷⁾. On sait que la surface d'un cristal ionique contient un certain nombre d'électrons libres et de "trous positifs" libres. Un électron libre au voisinage d'un ion positif du réseau est un électron en "surplus" et est considéré par Wolkenstein comme une valence positive libre. De même, un trou positif correspondant au manque d'un électron est traité comme une valence négative libre. La surface de ce type de solides est donc le siège de valences libres, positives et négatives, qui constituent des centres d'adsorption et de réactivité chimique. La concentration de ces valences qu'on peut assimiler à des radicaux libres, caractérisés par une vie moyenne et par la capacité de migrer d'un point de la surface à un autre, dépendrait non seulement de la nature de celles-ci, mais encore des conditions extérieures. En se combinant avec les consti-

tuants d'une molécule adsorbée, elles donneraient lieu à la formation de nouveaux radicaux libres par l'intermédiaire desquels la réaction se poursuivrait.

Wolkenstein distingue trois types de liaison d'un atome électro-positif neutre (ou d'un radical) A avec la surface : 1) liaison homopolaire faible, réalisée par un seul électron, celui de l'atome A (analogue à celle de H_2^+) ; 2) liaison homopolaire forte à deux électrons, le deuxième électron étant celui du réseau, et 3) liaison ionique, lorsque la valence libre positive de A est saturée par une valence négative (trou) de la surface. Des liaisons analogues sont admises pour les atomes ou les radicaux électronégatifs, dans quel cas les trous remplacent les électrons et réciproquement. Les réactions catalytiques seraient alors assurées schématiquement par des processus de types :



où L indique une valence libre de la surface, A , C , etc.. des atomes liés "faiblement" à celle-ci, BL et DL correspondraient à des liaisons homopolaires fortes. Si on adopte ces conceptions on se demande comment les valences libres des semi-conducteurs interviennent dans les réactions radicalaires produites par le rayonnement. La nature de ces réactions étant toujours compétitive, les semi-conducteurs pourraient par des actions sélectives soit accélérer les processus favorables au rendement radiochimique mesuré soit, au contraire, favoriser les réactions inverses ou secondaires en diminuant le rendement ou même en l'annulant. Même en négligeant les effets d'altération du solide, peu importants avec les doses habituellement utilisées, le rayonnement pourrait modifier l'état de surface, ce qui se répercuterait soit sur l'équilibre des

valences libres, soit sur leur vie moyenne.

La théorie n'a pas abordé jusqu'ici cette question et elle n'est pas encore en état de l'envisager avec succès (38). C'est donc l'expérience qui doit décider si la théorie est applicable dans le cas considéré et en tirer les conséquences appropriées.

D'autre part, la surface d'un métal de transition avec ses électrons libres pourrait également être considérée comme un polyradical présentant une certaine réactivité vis-à-vis des radicaux libres produits par radiolyse. Le problème formulé plus haut s'étend donc aussi à cette classe importante de catalyseurs.

On doit cependant signaler que la théorie de Wolkenstein, soutenue par l'école de Sémionov (39), a été critiquée par Kobozev (40), autre spécialiste éminent de la catalyse. L'auteur reproche à la théorie d'avoir un caractère trop abstrait et qualitatif et pense qu'un mécanisme catalytique par l'intermédiaire de valences libres est associé à une dépense trop élevée d'énergie pour qu'il puisse être économique. Les centres actifs des catalyseurs, selon Kobozev, ne seraient pas des valences libres migrant sur la surface, mais des groupements, des "ensembles" atomiques, non cristallisés, donc non saturés.

Quoi qu'il en soit, il m'a semblé intéressant d'examiner expérimentalement le rôle que les catalyseurs thermiques pourraient jouer dans la radiolyse des solutions aqueuses. Ces expériences seront décrites au chapitre V.

Bibliographie

- (1) Haïssinsky et Lefort, C.R., 1949, 28, 314.
- (2) Haïssinsky et Lefort, J. Chim. Phys., 1951, 48, 429.
- (3) Tarrago, Masri et Lefort, C.R., 1957, 244, 343.
- (4) Pucheault et Ferradini, J. Chim. Phys., 1957, 54, 659
et en préparation.
- (5) Dewhurst, J. Chem. Phys., 1951, 19, 1328.
- (6) Vermeil, Thèse, Paris, 1956.
- (7) Gray, Actions chim. et biol. des radiations, 1958, 4,
104 (collection dirigée par Haïssinsky, éd. Masson,
Paris).
- (8) Lind, Chemical actions of α rays a. electrons, 1928,
New York.
- (9) Glocker et Risse, Z. Physik, 1928, 48, 845.
- (10) Taylor, Thomas et Brown, Physiolog. Z, 1933, 6, 467.
- (11) Fricke, J. Chem. Phys., 1934, 2, 349.
- (12) Loiseleur, Latarjet et Caillot, C.R., 1941, 213, 730 ;
Loiseleur et Latarjet, C.R. Soc. biol., 1941, 135, 1530 ;
Bull. Soc. Chim. biol., 1942, 24, 172.
- (13) Loiseleur, Bull. Soc. Chim. biol. 1943, 25, 122.
- (14) Bach et al., Recueil Travaux Chim. Radiation, Acad.
Sci. URSS, 1955, Moscou.
- (15) Schmitz et Lawton, Science, 1951, 113, 718.
- (16) Alexander et Fox, Nature, 1952, 169, 572.
- (17) Wall et Magat, J. Chim. Phys., 1953, 50, 308.
- (18) Dole, Symposium Radiation Dosimetry, 1950 ; Charlesby,
Proc. Roy. Soc. A, 1952, 215, 187.
- (19) Chapiro, J. Chim. Phys., 1955, 52, 246.
- (20) Les Peroxydes organiques en Radiobiologie, Colloque
organisé par R. Latarjet les 9 et 10 janvier 1957,
Paris (voir référence 7).
- (21) Alper, Rad. Res., 1956, 5, 573 et référence 7.

- (22) Sworski, JACS, 1954, 76, 4687 ; Rad. Res., 1955, 2, 26.
- (23) Koulkès, C.R., 1957, 245, 2510 ; 1958, 246, 1203.
- (24) Hochanadel, J. Phys. Chem., 1952, 56, 587.
- (25) Cottin, J. Chim. Phys., 1956, 53, 903.
- (26) Cottin, *ibid.*, 913.
- (27) Caffrey et Allen, J. Phys. Chem., 1958, 62, 33.
- (28) Kubo et Taniguchi, J. Chem. Soc., Japan, 1957, 60, 1225.
- (29) Gibson, Clarke, Dorling et Pope, 2ème Conférence de Genève, 1958, P 63.
- (30) Turkevich, *ibid.*, P 934.
- (31) Vesselovsky et al., référence 14 p. 36 et 49.
- (32) Dowden, J. Chem. Soc., 1950, 242.
- (33) Trapnell, Chem. Rev., 1954, 8, 404.
- (34) Germain, Bull. Soc. Chim., 1956, 1305.
- (35) Fensham, Quart. Rev., 1957, 11, 227.
- (36) Aigrain et Dugas, Z. Elektroch., 1952, 56, 363.
- (37) Wolkenstein, Progrès des Sci. Phys. (russe), 1953, 50, 253 ; J. Chim. Phys., 1957, 54, 175, 181.
- (38) Wolkenstein, communication personnelle.
- (39) Sémionov et Voïévodsky, Conférence sur la catalyse hétérogène, Moscou, 1955.
- (40) Kobozev, J. Chim. Phys. (russe), 1957, 31, 2163, 2391.

II. CONSIDERATIONS THEORIQUES

L'oxygène à l'état gazeux est paramagnétique, sa susceptibilité spécifique à la température ordinaire étant $107 \cdot 10^{-6}$. L'état fondamental correspond au triplet $^3 \Sigma$. On doit en conclure qu'elle contient deux électrons non couplés. Pauling lui attribue ⁽¹⁾ la structure $:O \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{---}}} O:$, avec une liaison simple et deux liaisons à trois électrons entre les deux atomes. Cette structure est plus stable que la configuration $^1 \Delta$ à double liaison, $:\ddot{O} = \ddot{O}:$, la différence de stabilité correspondant à 22,4 kcal/mol. La molécule à l'état normal possède ainsi le caractère d'un biradical qui devrait lui conférer une réactivité supérieure à celle qu'ont d'autres molécules biatomiques à électrons couplés. On ne doit cependant pas exagérer cette réactivité et l'assimiler, par exemple, à celle des radicaux libres tels que H, OH ou HO₂. L'oxygène moléculaire ne réagit à la température ordinaire sans catalyseurs, ni avec H₂, ni avec SO₂, ni avec de nombreux autres composés facilement oxydables par OH ou HO₂. Il est inerte en l'absence d'humidité relativement à de nombreux métaux électropositifs. Sémionov a déjà insisté ^(1a) sur l'inertie chimique de l'oxygène et sur le fait que la réactivité apparente de la molécule se manifeste seulement dans les réactions radicalaires en chaîne où elle intervient sous la forme atomique ou de radicaux RO₂[°].

L'oxygène est cependant actif dans les phénomènes d'autooxydation, qui sont généralement plus rapides en solution aqueuse que l'oxydation des mêmes composés à l'état solide. Cette différence provient-elle uniquement de la lenteur de diffusion dans le dernier cas et à la présence d'impuretés dans la solution, qui jouent le rôle de catalyseurs, ou est-elle dûe aussi à une accentuation de la réactivité dans l'eau, solvant polaire ?

On trouve dans la littérature quelques données en faveur de la seconde hypothèse sans qu'on puisse les considérer

comme décisives. Silvestroni a étudié ⁽²⁾ la réduction sur une cathode à gouttes de mercure de l'oxygène dissous dans l'eau et de l'oxygène se trouvant seulement à la surface du solvant. Les polarogrammes sont nettement différents dans les deux cas et ont conduit l'auteur à admettre une différence énergétique entre les deux états du gaz qui serait de l'ordre de 1,1 eV, l'oxygène dissous étant plus facilement réductible. La différence entre celui-ci et l'oxygène entièrement libre pourrait être encore plus grande.

D'autre part, Heidt et ses collaborateurs ont constaté ⁽³⁾ que l'oxygène dissous dans l'eau absorbe dans la région spectrale de 2000 à 2500 Å plus fortement que le gaz libre. D'après les mesures des solubilités et des coefficients d'extinction molaire à diverses températures les auteurs évaluent la variation d'enthalpie associée à la transition $O_2 \text{ gaz} \longrightarrow O_2 \text{ aq.}$ à - 3,01 kcal/mol, celle de l'enthalpie libre à + 3,95 kcal/mol et admettent la formation de deux hydrates distincts de l'oxygène en proportions approximativement égales, à la température ordinaire.

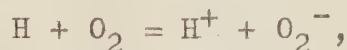
Selon une suggestion de Mulliken ⁽⁴⁾ l'un de ces hydrates pourrait être un complexe donneur-accepteur électro-nique, la molécule d'eau étant le donneur. On voit cependant que les variations énergétiques liées à la formation des hydrates de O_2 sont très faibles et, d'après ces mesures, elles ne pourraient pas être la cause d'une réactivité appréciablement accrue.

Mais si la molécule O_2 peut jouer un rôle d'accepteur d'électron par rapport à l'eau, dont l'affinité électronique est inférieure, mais pas excessivement, à celle de la première molécule, celle-ci serait a fortiori capable de s'approprier facilement un électron que possède en trop un radical libre. Nous allons donc postuler que l'oxygène moléculaire est activé dans l'eau irradiée par formation d'ions O_2^- comme suite d'un

transfert électronique qui se produit en sa faveur, l'électron étant cédé par un produit radiolytique instable, radical libre ou radical-ion formé par le solvant ou par le soluté.

L'affinité électronique de l'oxygène a été évaluée par Kazarnovsky à 0,9 volt (5). Si on y ajoute l'énergie d'hydratation de O_2^- dans le cas où le donneur est une entité neutre, on voit que le transfert peut effectivement constituer un phénomène important, éventuellement prépondérant, dans la radiolyse des solutions aqueuses contenant de l'oxygène.

Nous pouvons même admettre, du moins formellement, que le radical libre HO_2 est un produit de transfert :



réaction qui en solution acide de pH inférieur à 2,5 est suivi du processus :



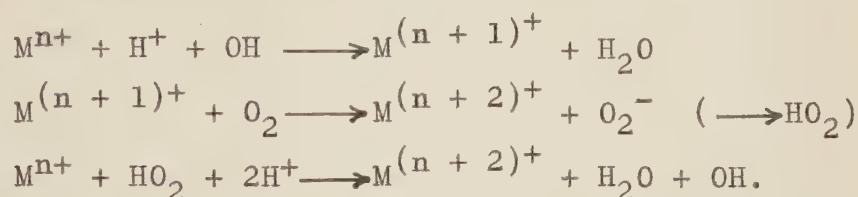
Un mécanisme analogue est probable pour la fixation de O_2 sur des radicaux organiques en solution aqueuse. En effet, Brickstock et Pople ont montré (6) par la méthode des orbitales moléculaires qu'un radical libre R a une énergie de résonance plus faible que le radical-ion R^- ou R^+ ; cela veut dire qu'il est instable relativement à l'un ou l'autre de ceux-ci et tend à passer à l'état ionique. On peut alors supposer que les radicaux libres R formés en présence d'oxygène sous l'action du rayonnement cèdent à celui-ci un électron :



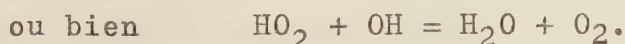
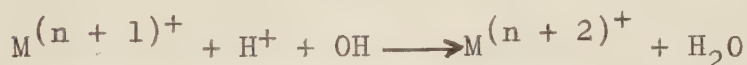
et que les deux ions s'associent ensuite immédiatement par attraction électrostatique en formant le peroxyde RO_2 .

Le rôle de donneur pourrait être joué non seulement

par les radicaux libres mais aussi par toute forme intermédiaire instable par suite d'un excès d'électrons et produite dans un acte primaire sous l'effet des radicaux libres OH et H. Si la stabilisation de cette forme intermédiaire ne demande qu'un seul équivalent ou au maximum deux d'oxydant, tandis que O_2^- (ou HO_2 en solution acide) en contient en tant qu'oxydant trois, il en reste disponible deux ou un qui pourraient attaquer le soluté et provoquer ainsi une réaction en chaîne. Par exemple, pour un soluté M^{n+} se transformant en $M^{(n+2)+}$ stable par l'intermédiaire de $M^{(n+1)+}$ instable :



La chaîne sera rompue, lorsque OH au lieu de réagir avec M^{n+} , ce qui régénère $M^{(n+1)+}$, réagit avec celui-ci ou avec HO_2 :



Nous verrons dans le chapitre IV des exemples concrets auxquels sont applicables des schémas de ce type.

Enfin, la molécule O_2 peut encore capter directement les électrons dits de sous-excitation, c'est-à-dire n'ayant pas une énergie suffisante pour rompre directement les liaisons chimiques, et les électrons hydratés si l'on admet avec Platzman leur existence (7).

Quelle que soit l'origine des radicaux-ions O_2^- , leur apparition dans les solutions irradiées y introduit des charges dont le sort est déterminé non seulement par des relations d'oxydo-réduction, comme c'est le cas pour les

radicaux libres, mais encore par des forces électrostatiques et les conditions de pH. Ceci est d'ailleurs valable pour d'autres produits radiolytiques du solvant et du soluté susceptibles de se dissocier à certains pH, par exemple :

$$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+ ; \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}^+ \text{ etc...}$$

Ces remarques, en somme bien élémentaires, faites en 1956, ont eu pour but d'attirer l'attention sur le fait souvent oublié depuis l'épanouissement de la théorie des radicaux libres, à savoir que dans la cinétique des réactions radiolytiques on a à faire non seulement avec ces radicaux neutres, mais aussi avec des charges. On ne doit, en effet, jamais perdre de vue en chimie des radiations le caractère de compétition entre les divers processus. Parmi les réactions, thermodynamiquement possibles, entre un radical libre donné et divers partenaires présents, c'est celle qui demande une énergie d'activation moindre qui prédomine. Malheureusement ces énergies sont rarement connues, même approximativement. Mais sans les connaître on pourrait souvent faire un choix entre deux réactions possibles ou évaluer les probabilités relatives de deux processus analogues avec des solutés différents en prenant en considération les effets éventuels des charges. Nous pouvons notamment admettre certaines règles qui doivent faciliter ce choix.

1) Dans la compétition entre deux réactions dont l'une demande une rupture de liaison ou un transfert atomique et l'autre un simple transfert de charge, par exemple $\text{HO}_2 + \text{OH}$ et $\text{O}_2^- + \text{OH}$, la dernière est plus probable.

2) Une réaction entre ions de charges du même signe est peu probable en présence d'autres processus qui ne présentent pas de barrière due à une répulsion électrostatique, par exemple la réaction :



est possible en solution acide, mais $O_2^{\cdot -} + O_2^{\cdot -}$ en milieu neutre est beaucoup moins probable.

3) Le transfert électronique entre la molécule O_2 et un intermédiaire instable d'un soluté qui transforme celui-ci en un produit plus stable (condition du transfert) est facilité, lorsque cet intermédiaire est un radical-ion ou facilement dissociable en ions (par exemple $N_2H_2 \rightleftharpoons N_2H^+ + H^+$; $N_2H^+ + O_2 \longrightarrow N_2H + O_2^{\cdot -}$).

4) Le transfert de charge entre $O_2^{\cdot -}$ et un radical est d'autant plus probable que l'affinité électronique de celui-ci est plus grande ; par exemple $O_2^{\cdot -} + Cl \longrightarrow O_2 + Cl^{\cdot -}$ est plus probable que $O_2^{\cdot -} + Br \longrightarrow O_2 + Br^{\cdot -}$.

Nous avons essayé d'interpréter à l'aide de ces considérations quatre groupes de faits expérimentaux relatifs à la radiolyse de l'eau ou des solutions aqueuses et d'en prévoir d'autres :

a) formation et décomposition de l'eau oxygénée dans l'eau de divers pH en l'absence d'oxygène,

b) formation et décomposition de l'eau oxygénée en présence d'oxygène,

c) inhibition et protection de cette formation par les halogènes,

d) oxydations de certains composés minéraux ayant des rendements initiaux très élevés qui impliquent des réactions en chaîne,

Les groupes a, b, et c seront examinés dans le chapitre III, le groupe d dans IV.

Bibliographie

- (1) Pauling, The Nature of the Chemical Bond, New York, 1944.
- (1a) Sémionov, Quelques Problèmes de cinétique chimique, Moscou, 1954.
- (2) Silvestroni, Ricerca Sci., 1950, 20, 1291.
- (3a) Heidt et Ekstrom, JACS, 1957, 79, 1261 ; (b) Heidt et Johnson, ibid., p. 5587.
- (4) Mulliken, cité en référence (3b).
- (5) Kasarnovsky, C.R. Acad. Sci. URSS, 1948, 59, 67.
- (6) Brickstock et Pople, Trans. Far. Soc., 1954, 50, 901.
- (7) Platzman, Basic Mecanisms in Radiobiol., 1953, 2, 22 ; Rad. Res., 1955, 2, 1.

III. FORMATION ET DECOMPOSITION RADIOLYTIQUES DE L'EAU OXYGENEE.

Les expériences qui seront discutées dans ce chapitre sont celles qui étaient connues au début de 1956. Elles se rapportent essentiellement aux solutions acides et à l'eau neutre ; on était alors très peu renseigné sur le comportement radiolytique de l'eau et de l'eau oxygénée en milieu alcalin. Mme Koulkès a depuis lors apporté une contribution considérable à nos connaissances dans ce domaine ⁽¹⁾ couvrant toute la gamme de pH. Les résultats qu'elle a obtenus et leur interprétation qui confirme largement les idées qui ont été exprimées au chapitre précédent, feront l'objet de sa propre thèse et je ne les examinerai pas ici.

En dehors des critères liés aux transferts de charge et à défaut de renseignements sur les énergies d'activation, j'ai pris à titre d'indication, mais à ce titre seulement, la variation de l'enthalpie libre ΔF comme critère approximatif pour préférer une réaction à une autre. Cette approximation est justifiée, en particulier lorsque la compétition intéresse des produits qui ont une constitution chimique voisine. ^(1a) Mais nous verrons qu'entre deux processus en compétition, celui qui est lié à un ΔF moindre semble parfois l'emporter, si d'autres conditions favorables à la réaction sont satisfaites.

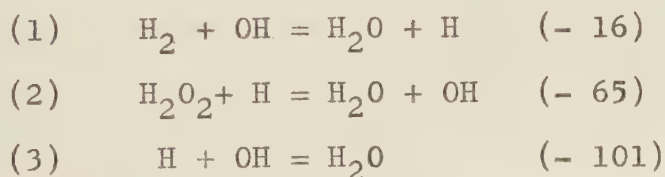
J'ai écarté tous les processus dont la variation d'enthalpie libre est positive, à une seule exception près qui sera examinée plus loin. Les valeurs de ΔF (indiquées, en kcal/mol, après chaque réaction) ont été calculées à l'aide des données du tableau ci-après, empruntées à Latimer ⁽²⁾ ou aux tables du National Bureau of Standards ⁽³⁾.

Enthalpies libres (en kcal/mol)

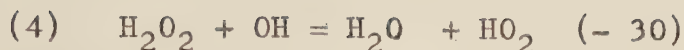
radicaux		Molécules		Ions	
H	+ 48,5	H ₂	0,0	H ⁺	0,0
OH	+ 8	H ₂ O	- 56,7	OH ⁻	- 32
HO ₂	+ 3	H ₂ O ₂	- 31,6	HO ₂ ⁻	- 15,6
Cl	+ 25,9			O ₂ ⁻	+ 13
Br	+ 20			Cl ⁻	- 31,3
				Br ⁻	- 24,6

a) Formation et décomposition de l'eau oxygénée dans l'eau, neutre ou acide, en l'absence d'oxygène.

On sait que dans ces milieux irradiés aux rayons X ou γ on détecte à peine la formation de H₂O₂ ou de O₂ et H₂, tandis qu'avec les rayons α et les protons ayant une énergie de quelques MeV ou de quelques dizaines de MeV, cette formation a lieu. On a cependant des raisons pour admettre que même les rayonnements électromagnétiques ionisants décomposent le solvant en formant H₂O₂ et H₂ qui sont détruits au fur et à mesure de leur production. La destruction doit être attribuée, comme on l'admet généralement, aux réactions :



La réaction



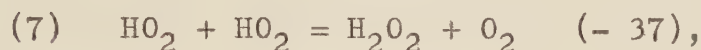
est sans effet car, si elle était suivie de



le résultat final serait nul et on détecterait de l'eau oxygénée. Si, d'autre part, le radical HO_2 réagissait avec un autre radical oxygéné :



ou



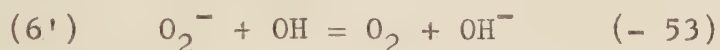
on devrait soit détecter de l'oxygène libre et l'hydrogène équivalent, ce qui est contraire à l'expérience, soit la molécule O_2 réagirait successivement avec les atomes H pour reformer, de nouveau, H_2O_2 (réactions 5 et 8) :



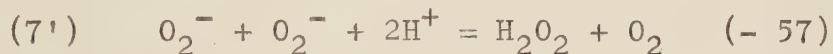
On voit donc que malgré la différence des ΔF des réactions (1) et (4) en faveur de la dernière, c'est la réaction (1) qui l'emporte. C'est un argument convaincant en faveur de la réalité de cette réaction qui a été parfois contestée en chimie des radiations.

Allen et Schwarz ont calculé récemment (4) les constantes de vitesse des deux réactions et ont donné $k_1/k_4 = 1,0$. Ce résultat n'est pas nécessairement en contradiction avec notre conclusion, étant donné que la molécule H_2 diffusé des grappes d'ionisation, où elle se forme, plus rapidement que H_2O_2 et a donc, à probabilité de réaction égale, une probabilité de rencontre avec les OH, plus grande.

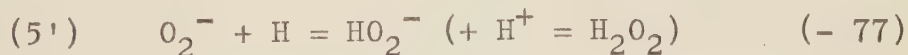
Cette explication devient plausible, lorsqu'on considère le fait que l'irradiation par les rayons γ , de solutions contenant initialement de l'eau oxygénée conduit à la décomposition de celle-ci avec dégagement d'oxygène. La réaction (4) entre donc alors en jeu (à côté de 1, 2 et 3) par suite de l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . Pour voir si (4) est suivi de la réaction (6) ou de (7), toutes les deux donnant de l'oxygène, on doit examiner l'effet du pH. En solution neutre, la décomposition est plus rapide qu'en milieu acide. Or, par suite de la dissociation de HO_2 en $\text{O}_2^- + \text{H}^+$, les réactions (6) ou (7) sont remplacées ici par :



ou



La probabilité de la dernière réaction étant, par suite de la répulsion électrostatique, bien moindre que celle de (7), on devrait observer une diminution de la décomposition en passant au milieu neutre et non une augmentation. Celle-ci s'explique donc par le fait que la réaction (6') est plus probable que la réaction (6), de sorte que dans la compétition avec :



qui restaure l'eau oxygénée, elle devient relativement plus importante.

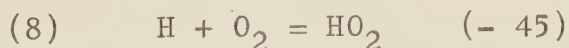
Les processus de compétition qui ont lieu dans l'eau pure, acide ou neutre, désaérée et irradiée aux rayons α ne sont pas très différents de ceux que nous venons de considérer, puisque dans ce cas la concentration de H_2O_2 le long des trajectoires est très élevée et que le nombre des radicaux libres est relativement plus petit qu'avec les rayons X. La

réaction (4) est donc ici en compétition favorable avec (1). On trouve, en effet, que l'équivalent oxygéné de l'hydrogène moléculaire se trouve en partie sous la forme de H_2O_2 mais en partie aussi comme O_2 gazeux. On n'observe cependant pas d'effet de pH entre 0 et 6 sur la formation de H_2O_2 par les rayons α . Ceci est probablement dû, d'une part, à la très faible concentration le long des trajectoires des radicaux libres qui diffusent plus rapidement que les formations moléculaires vers l'intérieur de la solution en se recombinaut en H_2O , et d'autre part, à l'acidité élevée qui y règne localement.

b) Formation et décomposition de H_2O_2 en présence d'oxygène.

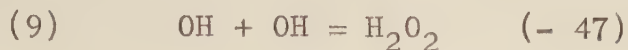
L'eau non désaérée ou saturée d'oxygène irradiée aux rayons X ou γ forme H_2O_2 avec des rendements relativement élevés dont les valeurs varient souvent (sans doute par suite des conditions expérimentales qui ne sont pas exactement les mêmes) avec les auteurs, qui s'accordent cependant pour reconnaître que le rendement est plus élevé en solution acide qu'en solution voisine de la neutralité (5-7). Lorsqu'on irradie de l'eau contenant déjà de l'eau oxygénée, la décomposition se poursuit selon Ebert et Boag avec la même vitesse dans les deux milieux, vitesse qui serait comparable à celle de la décomposition en solution acide désaérée (6).

En présence d'oxygène, la formation de H_2O_2 est due à la réaction :



suivie de (7). Dans la mesure où les radicaux libres OH, devenus disponibles par suite de la nouvelle utilisation de leurs partenaires H, n'attaquent pas H_2O_2 et HO_2 (réactions

4 et 6), ils pourraient contribuer à la formation du premier composé par combinaison :



Les mêmes considérations s'appliquent qualitativement à la formation de l'eau oxygénée en solution acide par les rayons α du polonium. Mme Anta a trouvé (8) dans ce cas une nette augmentation du rendement pour les solutions aérées (G passe de 0,95 à 1,15 environ). Avec ce rayonnement à ionisation dense, la réaction (9) est déjà considérable le long des trajectoires et le nombre des radicaux libres est relativement plus petit que pour les rayons X ou γ . L'accroissement du rendement en présence d'air est alors attribuable à la disparition de la réaction (2) et à l'intervention de (7).

En milieu neutre, le rendement de formation par les rayons γ est diminué, soit parce que la vitesse de (7') est beaucoup plus faible que celle de (7), soit parce que la réaction (6') est plus importante que (6), soit par suite de ces deux variations à la fois.

Pour la décomposition de H_2O_2 on doit prendre davantage en considération les réactions (4) et (6) comme pour les solutions désaérées et remplacer (2) par



Si les résultats d'Ebert et Boag (6) sur l'égalité des vitesses de décomposition en présence et en absence d'oxygène en milieu acide se confirment, il en résulterait soit que l'énergie d'activation de (10) n'est pas très différente de celle de (2), malgré la différence considérable des , soit que la décomposition est due essentiellement aux réactions (4) et (6). Mais le deuxième résultat d'Ebert et Boag, déjà signalé, à savoir que le passage au milieu neutre

a peu d'influence sur la décomposition, serait en faveur de la première hypothèse. Ce que la décomposition en milieu neutre perdrait alors en remplaçant (10) par la réaction associée à une diminution d'enthalpie libre plus faible :

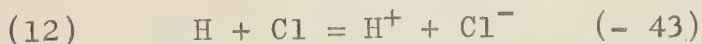


elle gagnerait par la substitution de (6') à (6).

Si les réactions (10) et (10') sont réellement importantes dans les milieux acide et neutre, on pourrait s'attendre à une augmentation de formation de l'eau oxygénée et à une diminution de sa décomposition aux pH supérieurs à 12, puisque H_2O_2 est alors sous la forme de HO_2^- . La probabilité de la réaction $\text{HO}_2^- + \text{O}_2^-$ devait par conséquent diminuer considérablement. Certains auteurs admettent avec Weiss (9) que le radical OH est également dissocié en milieu alcalin en $\text{O}^- + \text{H}^+$. Avec cette hypothèse, la vitesse des réactions de destruction (4) et (6') et de (9), processus de formation, devraient également diminuer.

c) Formation et décomposition de l'eau oxygénée en présence d'ions halogènes.

Nous avons signalé déjà (chapitre I, a) les effets de protection et d'inhibition exercés par les ions Cl^- et Br^- et nous avons indiqué qu'ils sont attribués aux réactions de transfert de charge :



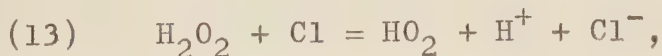
La réaction (11) est cependant accompagnée d'une

augmentation d'enthalpie libre de 17 kcal/mol pour Cl^- et de 4,6 kcal/mol pour Br^- . Les variations d'enthalpie sont + 4 pour Cl^- et - 9 kcal/mol pour Br^- . Afin d'expliquer la suppression de l'action protectrice aux pH supérieurs à 3, Sworski écrit la réaction (11) sous la forme (10) :

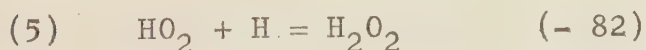


ce qui correspond à $\Delta F = - 7,3$ kcal/mol. Mais une telle réaction termoléculaire, déjà peu probable en elle-même dans un milieu où abondent des réactions de compétition, devrait être sensible à la variation de concentration des ions H^+ même dans le domaine de pH 0 à 2. Or, l'expérience montre (1) que la protection en l'absence d' O_2 et l'inhibition en sa présence varient très peu dans cette région et sont fortement accentuées au-delà de pH 2.

La difficulté énergétique que je viens de signaler n'est pas une conséquence des considérations qui ont été exposées ici mais elle est inhérente au mécanisme de protection généralement admis (du moins si l'on n'adopte pas la réaction 11'). Sans pouvoir en donner pour le moment une raison valable je pense plutôt que l'effet de l'acidité qui entre en jeu juste au pH favorable à la dissociation du radical HO_2 est une conséquence de ce dernier phénomène. Le rôle de HO_2 s'explique, si l'on admet que les atomes Cl réagissent aussi ou surtout avec H_2O_2 :

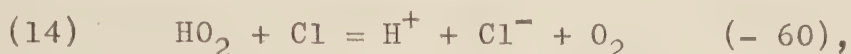


bien que ΔF de cette réaction soit plus faible que celui de (12). La différence est largement compensée dans l'acte suivant :

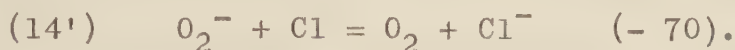


qui conduit à la restauration. La somme des processus (13) et (5) n'est autre que la réaction (12) se produisant en deux étapes.

En solution acide désaérée on peut probablement négliger la réaction de compétition :



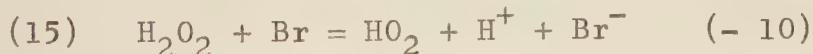
mais en milieu neutre le transfert électronique simple rend beaucoup plus probable la réaction correspondante :



La production de H_2O_2 est diminuée, sinon annulée, d'autant plus que les atomes H qui n'ont pas réagi (en 12 et 5) peuvent alors attaquer une autre molécule de H_2O_2 selon la réaction (2) et fournir ainsi un radical OH nécessaire pour la poursuite des processus (13) et (14).

L'ensemble de ces réactions peut conduire à la formation d'oxygène libre et d'hydrogène moléculaire, ce qui est conforme à l'expérience.

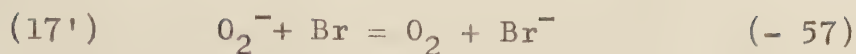
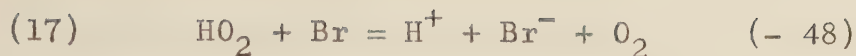
La protection plus efficace par les ions Br^- doit être attribuée à une des causes suivantes : 1) la réaction



demande une énergie d'activation plus élevée que la réaction équivalente (13) avec le chlore, et la compétition avec le processus:



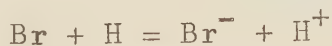
est entièrement en faveur de ce dernier ; 2) par suite de la plus faible affinité électronique du brome, les réactions



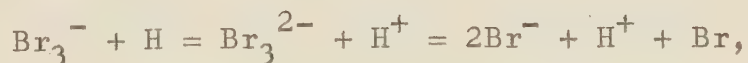
sont plus favorisées relativement à (5) et (5').

Enfin, l'inhibition en solution acide contenant de l'oxygène s'explique évidemment par la substitution des radicaux HO_2 aux atomes H, qui entraîne la disparition des réactions (12) et (5). Les atomes Cl interviennent alors dans les réactions de destruction (13) et (14). En milieu neutre on a déjà diminution de rendement, même en l'absence d'ions halogénés, comme nous l'avons vu, par suite des réactions (4') et (6'). Celles-ci sont remplacées dans le cas de Cl^- par (13') et (14') dont les constantes de vitesse ne sont probablement pas très différentes de celles des deux précédentes, tandis que l'inhibition par Br^- se poursuit pour les mêmes raisons qui sont valables pour la protection.

Notons que Broussentseva et Doline ont récemment interprété (11) certaines observations sur la radiolyse de solutions de KBr à l'aide des conceptions qui viennent d'être exposées. Les expériences des auteurs ont montré que par irradiation de ces solutions il se forme du brome moléculaire seulement si la concentration de KBr est égale ou supérieure à 0,1 M. Ceci est attribué au fait qu'en solution concentrée le brome moléculaire formé est complexé en Br_3^- et la réaction indiquée plus haut :



devrait être remplacée par



réaction moins probable, puisqu'il s'agit du transfert de

l'électron de l'atome H vers l'ion négatif Br_3^- .

Il semble cependant plus vraisemblable que l'atome Br soit complexé par Br^- avant qu'il rencontre un autre atome neutre ; les considérations des auteurs s'appliqueraient donc au radical-ion Br_2^- .

Le tableau suivant récapitule les réactions qui ont été admises comme étant les plus importantes dans les diverses conditions examinées : présence ou non d'oxygène et d'ions chlore, milieu neutre ou acide, formation ou décomposition de H_2O_2 .

A) Eau désaérée acidulée

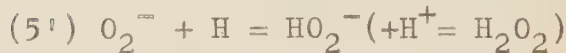
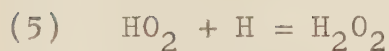
près de la neutralité

(pH < 2,5)

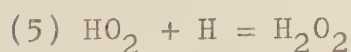


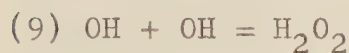
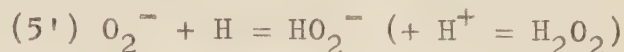
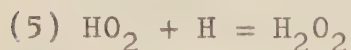
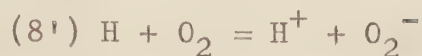
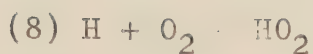
id. contenant H_2O_2

(1, 2, 3)

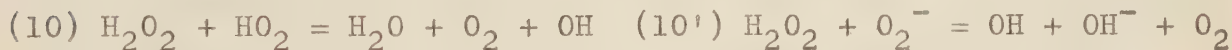


id. contenant Cl^-

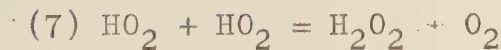


B) En présence d'oxygène

id. contenant H_2O_2



id. contenant Cl^-



Il est très possible que l'accumulation de nouvelles données expérimentales plus précises et un traitement cinétique quantitatif de ces phénomènes conduisent à modifier les schémas proposés mais il me semble que ces considérations seront toujours utiles pour l'orientation dans le choix à faire entre les différentes réactions possibles.

Bibliographie

- (1) Koulkès, C.R., 1956, 243, 1865 ; 1957, 245, 2510.
- (1a) Evans et Polanyi, Trans. Far. Soc., 1136, 32, 1333.
- (2) Latimer, Oxidat. States of Elements, New York, 1952.
- (3) Selected Values of Chem. thermodyn. properties,
National Bureau of Standards, Washington, 1949.
- (4) Allen et Schwarz, 2ème Conférence de Genève, 1958,
p. 1403.
- (5) Allen et Holroyd, JACS, 1955, 77, 5852.
- (6) Ebert et Boag, Discuss. Far. Soc., 1952, n° 12, 189.
- (7) Mayneord, Anderson, Evans et Rosen, Rad. Res., 1955,
3, 379.
- (8) Anta, Thèse, Paris, 1955.
- (9) Weiss, J. Chim. Phys., 1951, 48, C 6.
- (10) Sworski, JACS, 1954, 76, 4687 ; Rad. Res., 1955, 2, 26.
- (11) Broussentseva et Doline, 1ère Confér. Soviét. Chim.
Radiations, Moscou, 1957, p. 39.

IV. REACTIONS RADIOLYTIQUES EN CHAÎNE

J'ai déjà mentionné que dans notre laboratoire on a étudié le comportement radiolytique de plusieurs systèmes dont l'examen cinétique conduit à admettre des réactions en chaîne, initiées par des radicaux libres et propagées par l'oxygène. Nous décrirons ici surtout les résultats que nous avons obtenus en collaboration avec Mme Duflo sur le sulfate uraneux et son interprétation ⁽¹⁾ inspirée par les considérations développées dans le chapitre II. Nous rappellerons ensuite plus brièvement les recherches effectuées avec la collaboration de Lefort sur la décomposition de l'hydrazine ⁽²⁾. Cottin a de son côté étudié l'oxydation des phosphites ⁽³⁾ et il en a donné une interprétation conforme à celle des deux systèmes précédents.

a) Oxydation du sulfate uraneux par les rayons γ et X.

Ce système a été choisi, d'une part, par suite de l'importance des composés d'uranium pour les réacteurs nucléaires et de la parenté chimique de cet élément avec le plutonium et, d'autre part, par l'intérêt que présente l'existence de la valence intermédiaire V, instable, dans l'étude cinétique de réactions radiolytiques de ce type de composés (As^{III} , Cr^{VI} , Mn^{VII} , etc..). Les expériences ont été effectuées en présence et en absence d'air sur des solutions sulfuriques, chlorhydriques, perchloriques ou nitriques, mais nous nous limiterons ici à décrire celles qui se rapportent aux solutions sulfuriques en présence d'air.

Lorsque nous avons entrepris cette étude en 1954,

aucun travail n'avait été encore publié sur la question. Depuis lors ont paru plusieurs publications américaines et soviétiques (4-8) sur la radiolyse des composés d'uranium mais elles se rapportent surtout aux irradiations de solutions dégazées et souvent à l'uranium hexavalent. Dans aucun de ces travaux on ne s'occupe de la cinétique des irradiations d' U^{IV} en présence d'oxygène.

Techniques expérimentales et analytiques.

Le sulfate d' U^{IV} a été préparé par réduction électrolytique essentiellement suivant la méthode préconisée par El-Shamy et El-Din Zayan (9). L'électrolyse a été effectuée à la température ordinaire avec une cathode de mercure bidistillé et une anode en fil de platine, les deux électrodes se trouvant dans la même cellule qui contenait une solution 0,1 M en UO_2^{2+} et 3 N en H_2SO_4 , et où on faisait passer un courant continu de CO_2 . Avec un courant de 0,8 à 0,9 A (pour une surface cathodique de 60 cm^2 environ) la réduction en U^{IV} est complète au bout d'une demi-heure ; la solution commence alors à se colorer en rouge-brun par suite de l'apparition d' U^{III} . On arrête l'électrolyse et on fait barboter de l'air pendant une à deux minutes pour réoxyder U^{III} en U^{IV} .

L'uranium tétravalent et l'uranium hexavalent ont été dosés par spectrophotométrie. En solution H_2SO_4 3 N, le spectre d'absorption d' U^{IV} présente un maximum accentué à $650\text{ m}\mu$ pour lequel la loi de Beer est vérifiée et donne un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 50$. Le sulfate d'uranyle n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Par contre, le spectre de celui-ci présente un épaulement avec un coefficient d'absorption élevé entre 300 et $270\text{ m}\mu$, région où U^{IV} n'absorbe pas. Nous avons choisi $\lambda = 290\text{ m}\mu$ pour le dosage d' U^{VI} après avoir vérifié la validité de la loi de

Beer qui donne $\epsilon = 458$. Les valeurs des deux coefficients, à 650 m μ pour U^{IV} et 290 m μ pour U^{VI} , varient avec l'acidité, variation dont nous avons tenu compte par des étalonnages appropriés.

Nous avons utilisé principalement une source de 90 curies de radio-cobalt (γ de 1,17 et 1,30 MeV), immobile au centre de plusieurs cercles concentriques, où on pouvait placer, à distances déterminées, des tubes en pyrex contenant les solutions à irradier. On pouvait ainsi faire varier l'intensité du rayonnement. Celle-ci a été déterminée par le dosimètre à $FeSO_4$ en admettant $G = 15,6$. Certaines expériences effectuées en vue de déterminer l'influence de l'intensité ont été réalisées avec une source de 25 curies de Rd-Co.

Pour l'irradiation aux rayons X nous avons utilisé un tube Holweck à anticathode de Mo, fonctionnant sous 25 ou 30 kv, et dont la longueur d'onde efficace est voisine de 0,9 Å. En l'absence d'air on a utilisé une capsule d'irradiation en pyrex dont la paroi supérieure, soufflée, est aussi plane et mince que possible. La dosimétrie a été faite chaque fois ici aussi à l'aide du sulfate ferreux.

Tant pour les rayons X que pour les rayons γ , nous avons apporté les corrections nécessaires pour tenir compte de l'absorption plus forte du rayonnement par les solutions très acides (4 % pour H_2SO_4 3 N aux rayons X).

Les recherches sur la radio-oxydation des sels d'uranium tétravalent en présence d'air se compliquent par suite de l'auto-oxydation. Nous avons été ainsi amenés à examiner d'abord, du moins sommairement, la cinétique de ce processus afin d'établir les conditions les moins défavorables pour les irradiations et de pouvoir en tenir compte dans les mesures. Nous avons notamment établi, en partie en accord avec les résultats antérieurs de Nichols (10), que l'auto-

oxydation diminue avec l'augmentation de l'acidité et que sa vitesse est proportionnelle à la concentration d' U^{IV} et de l'oxygène :

$$(1) \quad -d(U^{IV})/dt = k_a (U^{IV}) (O_2).$$

La plupart de nos expériences ont donc été effectuées en solution de H_2SO_4 3 N, où l'auto-oxydation est relativement peu importante.

Les rendements de l'oxydation par le rayonnement seront exprimés dans ce qui suit par l'unité habituelle G qui indique le nombre de radicaux, d'ions ou de molécules formés ou transformés par 100 eV d'énergie absorbée.

Dans notre cas G se rapportera, sauf indication contraire, au nombre d'ions d'uranium tétravalent disparus ou au nombre d'ions uranyle (U^{VI}) formés. Les concentrations seront exprimées soit en molarités soit en nombre de molécules par cm^3 (10^{-3} M $60 \cdot 10^{16}$ molécules/ cm^3).

Résultats

Le comportement radiolytique du sulfate uraneux est très différent, selon qu'on irradie des solutions initialement saturées d'air et enfermées dans des tubes contenant une quantité limitée de ce gaz, ou que les solutions sont traversées continuellement par un courant d'air ou d'oxygène. Pour les premières seulement, nous avons constaté l'existence d'un effet prolongé de l'oxydation : les quantités d' UO_2^{2+} dosées 4 ou 5 heures après l'irradiation sont légèrement plus fortes que celles qu'on trouve par un dosage immédiat. La quantité maximum d' UO_2^{2+} due à cet effet, pratiquement la même pour de courtes et de longues irradiations, est de l'ordre de 0,1 millimole par cm^3 . Son importance relative est, par conséquent, significative seulement pour des irradiations

de 10 à 60 mn où elle peut atteindre 40 %, tandis que pour les irradiations de quelques heures il est peu important. L'effet est indépendant de la concentration d' U^{IV} .

Il est très probable qu'il soit dû à l'eau oxygénée produite par le rayonnement et dont l'action sur U^{IV} en solution très diluée est lente.

Les résultats que nous allons indiquer se rapportent généralement aux mesures comprenant l'effet prolongé, exception faite pour les irradiations longues des solutions ayant une concentration initiale égale ou supérieure à $6 \cdot 10^{-3}$ M, pour lesquelles une attente de plusieurs heures aurait considérablement augmenté les erreurs dues à l'auto-oxydation.

La formation d' U^{VI} , sans barbotage d'air, est représentée pour des concentrations initiales d' U^{IV} , comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-2} M dans H_2SO_4 3 N, par les courbes de la figure 1, où les quantités oxydées sont portées en fonction du temps d'irradiation. Elles montrent que le rendement initial G_i croît légèrement avec cette concentration et que la vitesse du processus est rapidement diminuée avec le temps. Les valeurs de G_i pour une intensité de $6,4 \cdot 10^{18}$ eV/cm³. h sont :

$(U^{IV})_0$	G_i	$(U^{IV})_0$	G_i
$5 \cdot 10^{-4}$ M	8,0	$6 \cdot 10^{-3}$ M	11,0
10^{-3} M	8,0		
$2 \cdot 10^{-3}$ M	10,5	10^{-2} M	13,6

Il est possible que la dernière valeur de G_i du

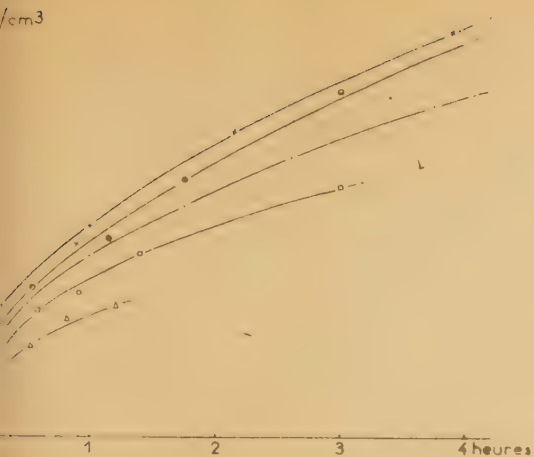


Fig. 1 - Effet de la concentration initiale d'UIV sur sa radio-oxydation.
 Δ $5 \cdot 10^{-3}$ M; $\square$ 10^{-3} M;
 $\bullet$ $2 \cdot 10^{-3}$ M; $\circ$ $6 \cdot 10^{-3}$ M; $\times$ 10^{-2} M.

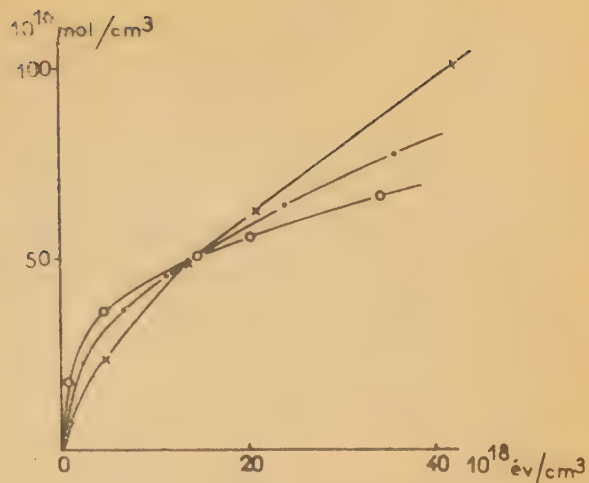


Fig. 2 - Effet de l'acidité sur la radio-oxydation.
 $\circ$ H_2SO_4 1N; $\bullet$ H_2SO_4 3N; $\times$ H_2SO_4 7N

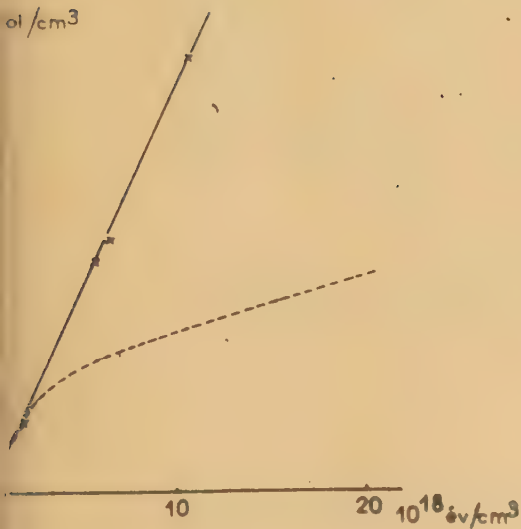


Fig. 3 - Effet du barbotage d'air sur la radio-oxydation.
 — Solution traversée par un courant d'air.
 --- Solution initialement saturée d'air.



Fig. 4 - Effet de l'intensité du rayonnement γ sur la radio-oxydation : intensités en 10^{18} év/cm² heure.
 $\blacktriangle$ 0,18 ; $\times$ 0,33 ; $\circ$ 0,54 ;
 $\square$ 1,18 ; $\diamond$ 6,4.

tableau soit un peu trop élevée par suite de l'auto-oxydation dont il est difficile de corriger l'effet pour les très fortes concentrations.

Nous n'avons pas trouvé d'influence d' U^{VI} , initialement ajouté en concentration $2,3 \cdot 10^{-3}$ M à une solution $2,3 \cdot 10^{-3}$ ou $2,3 \cdot 10^{-2}$ M d' U^{IV} , sur la vitesse de la radio-oxydation. On peut donc négliger l'effet d' U^{VI} formé au cours de la radiolyse dans nos conditions, bien que l'addition de quantités plus grandes d' U^{VI} fasse diminuer les rendements, comme l'ont constaté Firsov et Ershler (6).

Par suite de l'accroissement rapide de l'auto-oxydation avec la diminution de l'acidité, il a été difficile d'établir l'effet de celle-ci sur la radio-oxydation. Il semble néanmoins qu'il soit qualitativement le même que pour l'auto-oxydation. Les courbes de la figure 2 montrent en effet, que l'oxydation par les rayons γ est au début plus rapide en solution H_2SO_4 N qu'en solution 7 N. La diminution consécutive est due sans doute à la diminution plus rapide de la concentration réelle d' U^{IV} et de O_2 dans la solution moins acide, par suite de l'auto-oxydation plus grande.

Pour une concentration initiale d' U^{IV} donnée, la vitesse de diminution de (U^{IV}) est représentée, à partir d'un certain temps assez court d'irradiation, par la relation :

$$-\frac{d(U^{IV})}{dt} = k(U^{IV})_t$$

ou bien après intégration :

$$(2) \quad U_t = U_0 e^{-kt}.$$

L'oxydation de $FeSO_4$ en présence d'une quantité limitée d'air et d'hydrocarbures, qui a été étudiée par

Mme Vermeil (¹¹), varie avec le temps selon une relation du même type (2). L'auteur a montré que celle-ci peut s'expliquer en admettant que la vitesse est limitée par la diffusion de l'oxygène de l'interface de la solution vers son intérieur. Il est probable que le même phénomène détermine l'allure des courbes cinétiques de la fig. 1.

En effet, lorsque les solutions sont traversées par un courant d'air, en assurant une concentration constante d'oxygène, le rendement initial de l'oxydation, pour une concentration en U^{IV} et une intensité données, est le même que pour les solutions sans barbotage, mais il diminue alors très peu au cours de l'irradiation (fig. 3). En substituant un courant d'oxygène à l'air, le rendement est légèrement augmenté ($G = 11$ au lieu de $10,5$ en solution $2 \cdot 10^{-3}$ M et pour $I = 6,4 \cdot 10^{18}$ $\text{ev/cm}^3 \cdot \text{h}$), mais l'auto-oxydation est aussi sensiblement augmentée. La forte auto-oxydation des solutions irradiées avec barbotage d'air a empêché une étude systématique de l'effet de l'intensité dans ce cas. Pour les fortes intensités (1 et $6,4 \cdot 10^{18}$ $\text{ev/cm}^3 \cdot \text{h}$), les rendements ne semblent pas être différents de G sans barbotage, résultat auquel on pouvait s'attendre, puisque les conditions initiales sont les mêmes dans les deux cas.

L'effet de l'intensité entre $0,18$ et $6,4 \cdot 10^{18}$ $\text{ev/cm}^3 \cdot \text{h}$ sur les rendements initiaux G_i de l'oxydation est donné par la figure 4 qui se rapporte à des solutions $2 \cdot 10^{-3}$ M (H_2SO_4 3 N), initialement saturées d'air.

G_i décroît lorsque I croît selon la relation approximative :

$$(3) \quad G_i = \alpha + \beta/I$$

avec $\alpha = 8,8$ et $\beta = 2,5 \cdot 10^{18}$. Comme la vitesse de radio-oxydation est liée au rendement par :

$$\frac{d(U^{VI})}{dt} = \frac{GI}{100}$$

on a

$$(3') \quad \frac{d(U^{VI})}{dt} = \frac{8,8 I + 2,5 \cdot 10^{18}}{100}$$

La comparaison des valeurs expérimentales de G_i avec celles calculées par la relation (3) est donnée dans le tableau suivant et dans la figure 5.

I en $\text{eV/cm}^3 \cdot \text{h}$	G_i	
	Expérim.	Calculé
$0,18 \cdot 10^{18}$	18	22,8
$0,33 \cdot 10^{18}$	16,2	16,4
$0,54 \cdot 10^{18}$	13,5	13,4
$1,18 \cdot 10^{18}$	11	10,9
$6,4 \cdot 10^{18}$	10,5	9,2
$20 \cdot 10^{18}$	9,1	8,9

L'accord est assez satisfaisant sauf pour la plus faible intensité. Nous en verrons la raison probable plus loin, lorsque nous essaierons de justifier la relation empirique (3) par le traitement cinétique de la réaction.

b) Oxydation du sulfate uraneux par les rayons α

Nous avons utilisé, comme source de rayons α , du polonium dissous dans l'acide sulfurique 3 N, normalité

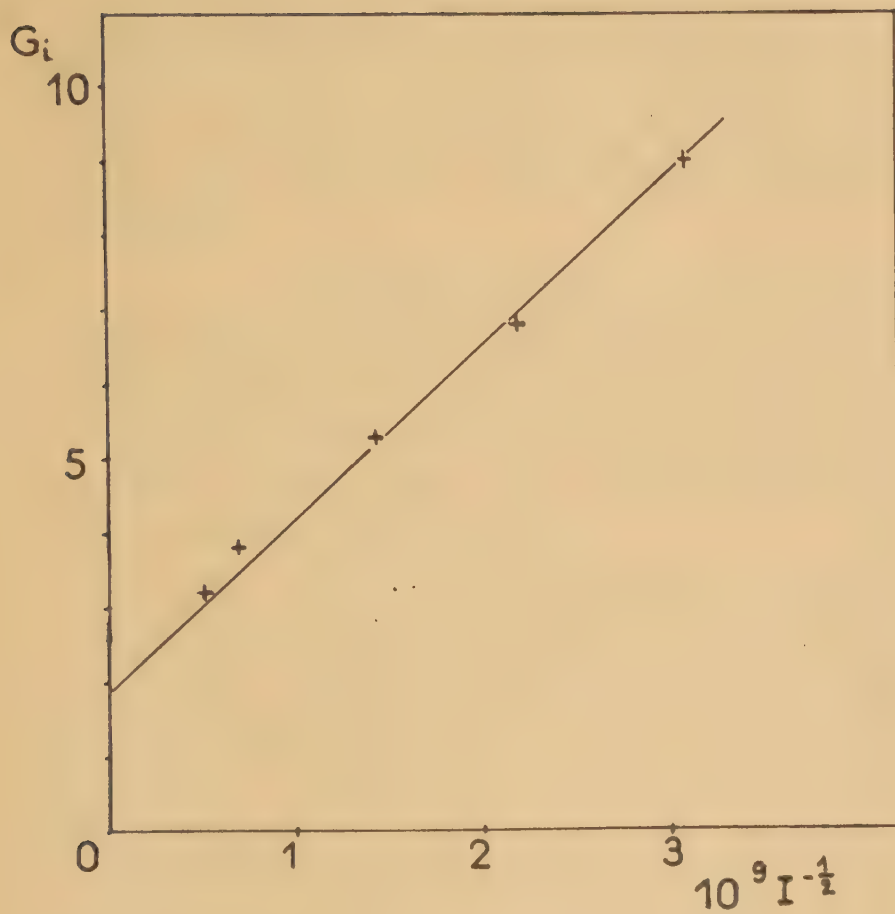


Fig. 5 - Variation du rendement d'oxydation d' U^{IV} avec l'intensité des rayons γ .

des solutions d'uranium utilisées dans ces expériences. En faisant varier la concentration du radioélément, il a été facile de faire varier l'intensité du rayonnement.

Le polonium dans la plupart des expériences a été fourni par le Service des Isotopes de Harwell et sa pureté a été chaque fois vérifiée en mesurant le rendement de formation de l'eau oxygénée en solution de H_2SO_4 0,8 N. Mme Anta a, en effet, établi dans notre laboratoire (12) que le polonium pur donne pour cette formation $G = 0,95$ en l'absence d'air et 1,15 en sa présence. La moindre impureté, même indécélable autrement, fait diminuer appréciablement ces rendements.

Le dosage du polonium a été effectué par la méthode habituellement employée au Laboratoire Curie : mesure électrométrique, à l'aide d'une chambre d'ionisation et d'un quartz piézoélectrique, d'une partie aliquote de la solution, portée à sec. On a naturellement tenu compte de la décroissance radioactive.

Afin de pouvoir suivre continuellement la marche de la radio-oxydation en fonction du temps, donc de la dose, sur la même solution et éviter les transvasements qui auraient augmenté d'une façon prohibitive l'auto-oxydation, les solutions d' U^{IV} + polonium se trouvaient dans des cuvettes spectrophotométriques ayant une surface de contact avec l'air relativement large. Dans ces conditions on pouvait admettre, étant donné la durée des expériences, que les solutions étaient constamment saturées d'air. Des solutions témoins ont permis de tenir compte de l'auto-oxydation.

Les courbes qui représentent, pour diverses intensités de dose, les quantités oxydées en fonction de la dose ont effectivement des tronçons linéaires assez longs indiquant une teneur constante en oxygène. Leur aplatissement ultérieur est dû sans doute à l'appauvrissement des solutions

en U^{IV} . La longueur du tronçon linéaire croît avec l'intensité, puisqu'avec l'augmentation de celle-ci diminue la durée d'irradiation, donc l'auto-oxydation et l'appauvrissement en U^{IV} .

Les rendements obtenus avec les rayons α sont, à concentration et intensité égales, inférieurs à ceux qu'on trouve avec les rayons γ et l'effet de la concentration semble plus prononcé. Voici les valeurs de G_i pour quatre concentrations initiales différentes, mesurées pour une intensité de $0,48.10^{18}$ eV/cm³. h :

$(U^{IV})_0$	5.10^{-4}	10^{-3}	2.10^{-3}	9.10^{-3} M
G	3,4	3,9	5,3	13,7

Dans ce domaine restreint de concentration, G semble varier linéairement avec $(U^{IV})_0$. A concentration constante, le rendement diminue avec l'augmentation de l'intensité et la relation empirique suivante est valable pour $(U^{IV})_0 = 2.10^{-3}$ M (fig. 6) :

$$(4) \quad G = 1,85 + 2,28.10^9 I^{-1/2}$$

c) Interprétation des résultats

Examinons d'abord le cas des rayons γ et X. Les rendements d'oxydation peuvent atteindre, en équivalents, des valeurs aussi élevées que 36 par 100 eV. Or, les expériences de divers auteurs, en particulier les nôtres sur la radio-oxydation de l'uranium en l'absence d'air, montrent

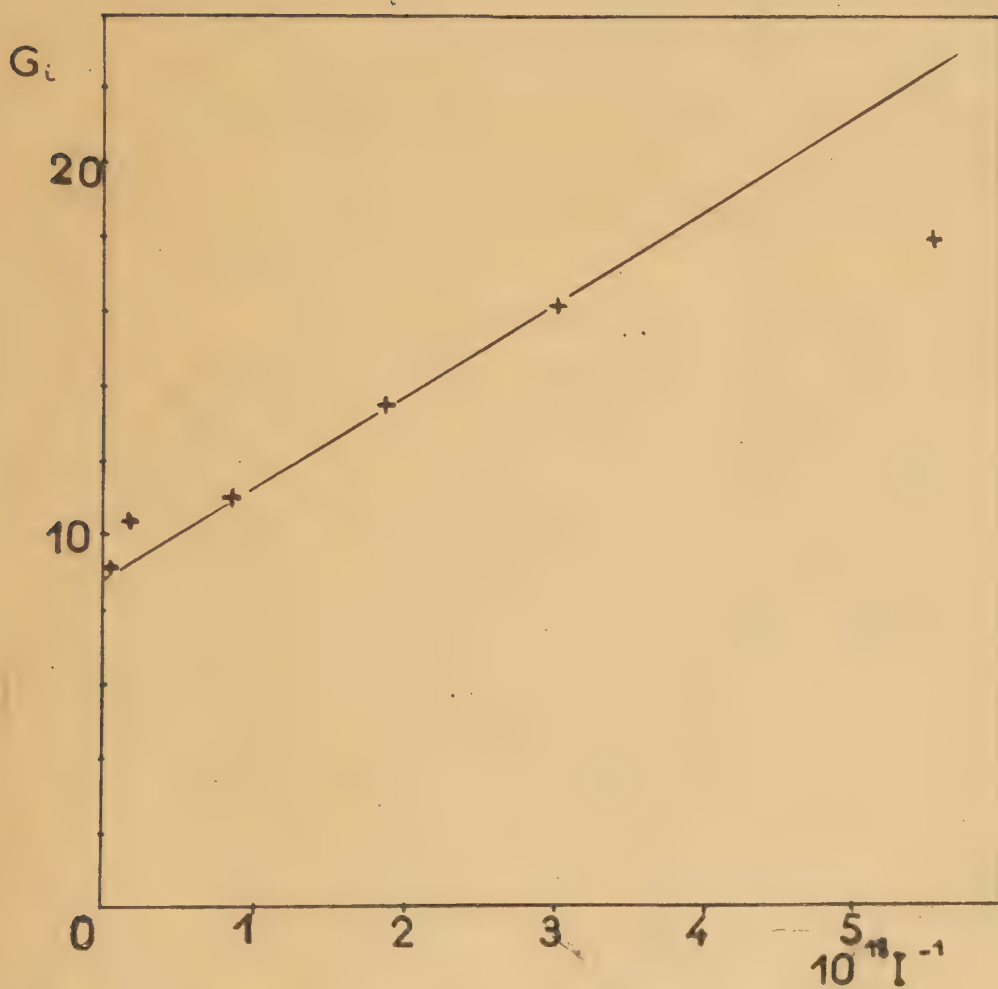
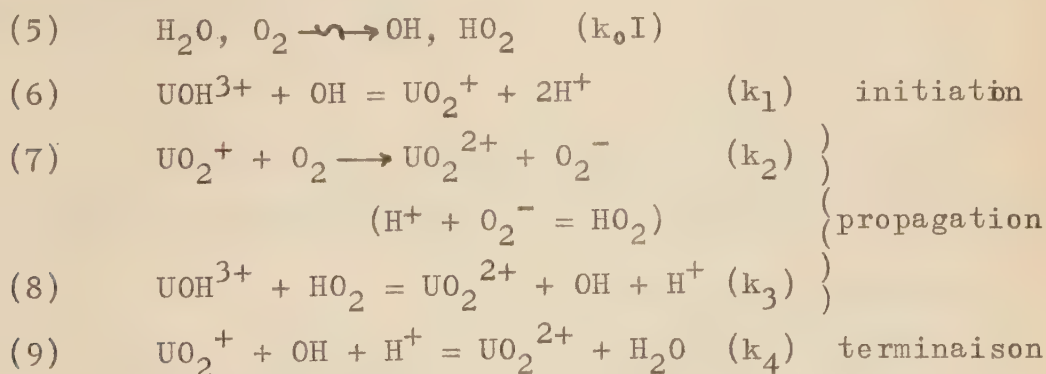


Fig.6 - Variation des rendements d'oxydation d' U^{IV}
avec l'intensité des rayons α .

que le nombre de molécules d'eau acidulée, décomposées par 100 eV est, dans le cas des rayons γ , de 4,2 à 4,5. Si chaque radical libre OH oxyde un équivalent d' U^{IV} , chaque molécule H_2O_2 en oxyde deux et chaque HO_2 , comme dans le cas de Fe^{2+} , trois, on trouve qu'au maximum $G_{\text{équiv}} = 16,4$, et ceci en supposant que tous les produits radiolytiques (y compris H_2 par l'intermédiaire des réactions $H_2 + OH = H_2O + H$; $H + O_2 = HO_2$) sont entièrement utilisés pour l'oxydation. Les expériences faites en l'absence d'air portent cependant à croire que U^{IV} est plutôt un mauvais capteur des radicaux OH et on ne voit pas la raison pour laquelle il serait un bon capteur de HO_2 .

Ces rendements élevés et l'existence d'un effet d'intensité suggèrent donc la nécessité d'invoquer un mécanisme d'une réaction en chaîne qui régénérerait en présence de l'oxygène, l'un ou l'autre des radicaux libres oxydants. Conformément aux considérations exposées dans le chapitre II nous allons admettre une série de réactions, dans laquelle la molécule O_2 se transforme en O_2^- , donc en solution acide en HO_2 , et ce radical, réagissant avec U^{IV} , produit OH, propagateur de la chaîne :



Pour simplifier l'écriture, nous emploierons (U^{IV}) , (U^V) et (U^{VI}) dans les équations cinétiques et UOH^{3+}

dans les équations stoechiométriques, qui semble être la forme prédominante d' U^{IV} en solution pas trop acide.

Nous avons omis, dans le schéma, l'oxydation de l'eau oxygénée, éventuellement formée en petites quantités, puisque la réaction $UOH^{3+} + H_2O_2 + H^+ = UO_2^{2+} + 2H_2O$ est équivalente du point de vue cinétique à la somme des réactions (6) et (9). Pour une raison analogue, nous négligeons la dismutation $2UO_2^+ \rightleftharpoons UO_2^{2+} + UOH^{3+}$, qui est d'ailleurs très rapide en solution acide.

Avec ces hypothèses et simplifications, la vitesse de formation d' UO_2^{2+} est donnée par la relation :

$$(10) \quad \frac{dU^{VI}}{dt} = k_a(U^{IV})(O_2) + k_2(U^V)(O_2) + k_3(U^{IV})(O_2) + k_4(U^V)(OH)$$

où le premier terme tient compte de l'auto-oxydation.

A l'état stationnaire on a :

$$(U^V) = \frac{k_1 (U^{IV})(OH)}{k_2 (O_2) + k_4 (OH)} ; \quad (HO_2) = \frac{k_2 (U^V)(O_2) + k_0 I}{k_3 (U^{IV})}$$

$$(OH) = \frac{2k_0 I + k_2 (U^V)(O_2)}{k_1 (U^{IV}) + k_4 (U^V)}$$

En introduisant les valeurs de (U^V) et de (HO_2) dans la dernière relation on aboutit après quelques opérations simples à :

$$(11) \quad (OH) = \frac{k_0 I}{2k_1 (U^{IV})} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4k_1 (U^{IV})k_2 (O_2)}{k_0 I k_4}} \right]$$

L'équation (10) devient alors :

$$(12) \quad \frac{d(U^{VI})}{dt} = k_a(U^{IV}) \cdot (O_2) + k_0 I \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4k_1(U^{IV})k_2(O_2)}{k_0 I k_4}} \right]$$

Pour comparer cette relation avec les données expérimentales, on peut distinguer deux cas :

1) Le rapport $I/(O_2)(U^{IV})$ est suffisamment grand et la fraction sous le radical est suffisamment petite par rapport à 1 pour qu'on puisse écrire :

$$\left[(1 + a)^{1/2} \approx 1 + \frac{a}{2}, \text{ si } a < 1 \right] :$$

$$(13) \quad \frac{d(U^{VI})}{dt} = k_a(U^{IV})(O_2) + 2k_0 I + \frac{2k_1 k_2}{k_4} (O_2)(U^{IV})$$

Pour (O_2) et (U^{IV}) constants, c'est-à-dire pour les conditions initiales avec ou sans barbotage d'air, cette équation est de la forme (3') établie expérimentalement. Il en résulte $k_0 = 4,4/100$ et $\frac{2k_1 k_2 (O_2)(U^{IV})}{k_4} = 2,5 \cdot 10^{16}$. On trouve ainsi, d'une façon un peu inattendue, pour G_{-H_2O} , nombre de molécules d'eau décomposées par 100 eV en solution acide, une valeur très voisine de celle qui a été obtenue par nos expériences en l'absence d'air et par d'autres auteurs. Cet accord peut difficilement être considéré comme une coïncidence et constitue un argument important en faveur du mécanisme proposé.

A l'aide des constantes de l'équation (3') et connaissant les valeurs de $(U^{IV})_0$ et $(O_2)_0$ on calcule, d'une part, $\frac{k_1 k_2}{k_4} = 7 \cdot 10^{-20} \text{ mol.}^{-1} \cdot \text{h.}^{-1} \text{ cm}^3$ et d'autre part, que l'approximation admise dans l'équation (13) n'est possible que pour les valeurs de $I > 1,1 \cdot 10^{18} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{h}$. Ceci explique l'écart considérable entre la valeur de G , calculée pour $I = 0,18 \cdot 10^{18} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{h}$ et la valeur expérimentale. Pour cette intensité, de même que pour les intensités 0,33 et 0,54 eV/cm³.h, nous allons calculer G_i à l'aide de l'équation (12),

sans approximation.

2) Lorsque le rapport $I/(O_2)(U^{IV})$ est inférieur à $6,3 \cdot 10^{-20}$, la fraction sous le radical de l'équation (12) est supérieure à 1 et l'équation s'écrit en passant à l'unité G :

$$(14) \quad G_i = 100 \times k_0 \cdot \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4k_1 k_2 (O_2) (U^{IV})}{k_4 k_0 I}} \right]$$

Les valeurs de G_i calculées pour les trois intensités faibles sont comparées dans le tableau suivant avec les G_i expérimentaux :

I en 10^{18} eV/cm ³ . h.	G _i	
	Expérим.	Calculé
0,18	18	16,5
0,33	16,2	13,7
0,54	13,5	12,2

On voit que l'accord est meilleur pour $I = 0,18$, mais moins bon pour les deux autres intensités.

Nous allons enfin comparer les valeurs expérimentales de G_i pour les différentes concentrations initiales de (U^{IV}) à $I = 6,4 \cdot 10^{18}$ eV/cm³. h, avec celles qu'on calcule à l'aide de l'équation (12) après y avoir introduit les valeurs numériques :

(U ^{IV}) en 10 ¹⁶ mol/cm ³	G _i	
	Expérim.	Calculé
30	8	8,9
60	8	9
120	10,5	9,2
360	11	10
600	13,6	10,8

Ici encore la concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées d'après le schéma cinétique n'est pas mauvaise, en tenant compte des approximations admises et de l'imprécision du G pour la concentration la plus forte.

Pour l'interprétation des résultats obtenus avec les rayons α on doit prendre en considération, d'une part, que l'eau oxygénée produite ici au voisinage des trajectoires est beaucoup plus importante qu'avec les rayons γ et X et que, d'autre part, le domaine d'intensité que nous avons utilisé avec le polonium (de 0,1 à $3,77 \cdot 10^{18}$ eV/cm³. h) correspond aux plus faibles valeurs de I mesurées avec ces derniers rayons. Nous allons admettre que le mécanisme de réactions en chaîne est essentiellement le même qu'avec les γ et que l'eau oxygénée n'intervient pas ici non plus dans la chaîne, en transformant directement U^{IV} en U^{VI} :



Ceci expliquerait le fait que les rendements avec les rayons α sont plus petits, puisque le nombre des radicaux OH, ini-

tiateurs des chaînes, de même que celui de HO_2 , provenant du solvant + O_2 , est considérablement réduit. Ceci voudrait dire que k_0 est dans notre cas plus petit que pour les rayons γ et nous devons alors appliquer à nos résultats l'équation exacte (14), à condition d'y ajouter un terme tenant compte de l'effet de l'eau oxygénée que nous avons légitimement négligé pour les rayons γ . L'équation devient alors :

$$(14') \quad G = 100 (k_0' + k_0) + 100 k_0 \sqrt{1 + \frac{4k_1 k_2 (\text{O}_2) (\text{U}^{\text{IV}})}{k_4 k_0 \text{I}}}$$

Pour les faibles intensités on peut négliger 1 par rapport à la fraction sous le radical et l'équation s'identifie avec la relation empirique (4), si on admet :

$$(16) \quad 100 (k_0' + k_0) = 1,85$$

$$\text{et} \quad (17) \quad 100 \frac{4k_1 k_2 (\text{O}_2) (\text{U}^{\text{IV}})}{k_4 k_0}^{1/2} = 2,28 \cdot 10^9.$$

Nous venons d'obtenir avec les rayons γ , pour la même concentration de (U^{IV}) , $120 \cdot 10^{16} \text{ mol/cm}^3$, $\frac{2k_1 k_2}{k_4} (\text{O}_2) (\text{U}^{\text{IV}}) = 2,5 \cdot 10^{16}$. En introduisant cette valeur k_4 en (17), on obtient : $k_0 = 1,04/100$ et, à l'aide de (16) : $k_0' = 0,8/100$. En portant ces valeurs dans la relation (14') on peut maintenant calculer pour toutes les intensités les valeurs de G sans l'approximation que nous venons d'admettre et les comparer avec les rendements expérimentaux :

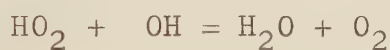
$I.10^{-18}$	G	
	mesuré	calculé
0,106	9	8,95
0,21	6,8	6,9
0,48	5,3	5,3
2,1	3,8	3,7
3,77	3,2	3,4

On constate que l'accord est assez satisfaisant. Il n'est pas mauvais non plus pour les rendements calculés pour les diverses concentrations, sauf pour la plus forte. L'écart dans le dernier cas pourrait s'expliquer, peut-être, comme dans le cas des rayons γ , par l'auto-oxydation dont il est difficile de tenir exactement compte :

$(U^{IV})_0.10^{-16}$	G	
	mesuré	calculé
30	3,4	3,75
60	3,9	4,4
120	5,3	5,3
540	13,7	8,9

Des valeurs de k_0' et k_0 nous pouvons déduire le nombre de molécules d'eau effectivement décomposées par 100 eV fournis par les rayons α : $G_{-H_2O} = 2 \times 0,8 + 1,04 = 2,64$. Cette valeur est nettement inférieure à celle qu'on

trouve à l'aide d'autres données radiolytiques (~ 4). De plus, la quantité d'eau oxygénée utilisée pour l'oxydation (0,8 par 100 eV) est inférieure à celle qu'on mesure dans la radiolyse de l'acide sulfurique 0,8 N ($G = 1,15$ (¹²)). Ces résultats confirment donc ce que nous avons déjà indiqué plus haut, à savoir que les ions uraneux sont de mauvais capteurs de radicaux, et on doit admettre qu'une partie non négligeable des intermédiaires actifs de la chaîne (OH , HO_2) sont utilisés pour la décomposition de l'eau oxygénée. Nous avons d'ailleurs envisagé dans le cas des rayons α la rupture de la chaîne par les réactions :



Le traitement cinétique de la chaîne par la méthode de l'état stationnaire conduit alors à des équations du troisième degré et devient inextricable.

d) Décomposition de l'hydrazine

Méthodes analytiques.

L'hydrazine a été dosée par la méthode de Pesetz et Petit (¹³) qui consiste à former la diméthylaminobenzaldazine colorée en jaune orangé par réaction du chlorhydrate de diméthylaminobenzaldéhyde sur l'hydrazine en solution alcoolique. Le maximum d'absorption à 4650 angströms permet de faire des mesures spectrophotométriques très précises pour des concentrations de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} M. La coloration devient stable après 10 mn et le reste pendant plusieurs heures ; l'absorption suit la loi de Beer

Pour le dosage de l'ammoniaque nous avons employé la méthode décrite par Lubochinsky et Zalta (¹⁴). Elle est

basée sur la synthèse de l'indophénol chloré, de coloration bleue intense. Le dosage peut se faire en présence d'hydrazine et d'hydroxylamine, ce qui présente de grands avantages. Il est très sensible et demande pour cette raison même des précautions en ce qui concerne l'élimination de toutes traces de vapeurs ammoniacales dans le laboratoire.

On a dosé l'eau oxygénée, éventuellement produite, par la méthode d'oxydation de l'iodure de potassium en présence de molybdate, en prenant des précautions spéciales pour éviter la réduction par l'hydrazine de l'iode libéré. En se plaçant à pH 5,2, la réaction $I_2 + N_2H_4$ est lente, et la solution à ce pH est encore trop peu acide pour que l'iodure s'oxyde spontanément à la lumière. On doit cependant faire la mesure immédiatement après l'addition d'iodure et éviter tout écart de pH.

Résultats expérimentaux.

L'hydrazine est décomposée par les rayons γ de Rd-Co en présence d'air avec le même rendement qu'en son absence, c'est-à-dire $G = 2,2$, lorsque le pH ne dépasse pas 8. Nous n'avons trouvé dans la solution irradiée aucune trace d'hydroxylamine, de nitrate, ni d'ammoniaque ou d'acide azothydrique. Dans les gaz nous n'avons pas décelé d'oxyde,

d'azote. Le seul produit azoté formé est donc l'azote lui-même comme c'est le cas dans l'oxydation par l'eau oxygénée.

En milieu acide, l'eau oxygénée est formée avec un rendement voisin de 0,7.

Aux pH compris entre 9 et 13, les solutions d'hydrazine subissent une rapide auto-oxydation et ne sont stables qu'en l'absence d'oxygène. Le rayonnement accélère considérablement l'oxydation et le rendement radiochimique initial est supérieur à 20. Il présente un maximum à pH 12.

A pH 9 il n'est plus que de 6 et à pH 13 de 15 environ (fig. 7).

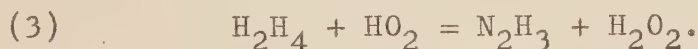
D'autre part, il baisse au cours des irradiations. Pour une solution 10^{-3} M à pH 12, il passe de $G = 20$ initialement, à environ 5 lorsqu'un tiers de l'hydrazine est oxydé et devient égal, puis inférieur à 2,2 dans la deuxième moitié de l'oxydation. Cette évolution des valeurs de rendement n'a pas lieu aussi rapidement lorsqu'on fait barboter de l'oxygène dans la solution (voir figure 7).

Discussion

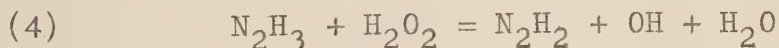
L'étude cinétique de la décomposition radiolytique en l'absence d'air (2, 15) conduit à admettre l'attaque de N_2H_4 et par les atomes H et par les radicaux libres OH :

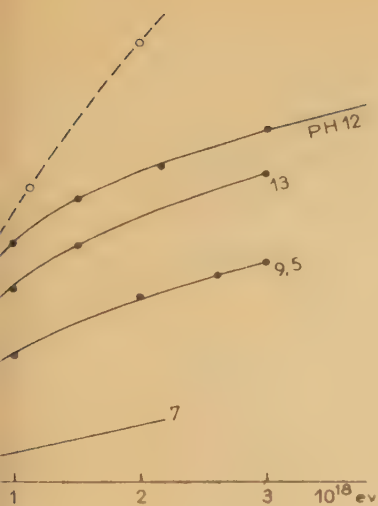


Comme en présence d'air et en solution acide ou neutre, le rendement de décomposition est le même qu'en son absence, on est amené à substituer dans ce cas à la réaction (1) :



Nous admettons, en plus, par suite d'expériences radiolytiques sur des solutions contenant $H_2O_2 + N_2H_4$ que le radical N_2H_3 formé dans (2) et (3) est dégradé dans les processus :





de l'oxygène à pH 12, 13, 9,5 et 7.
Barbotage d'oxygène.
Solutions normalement aérées.

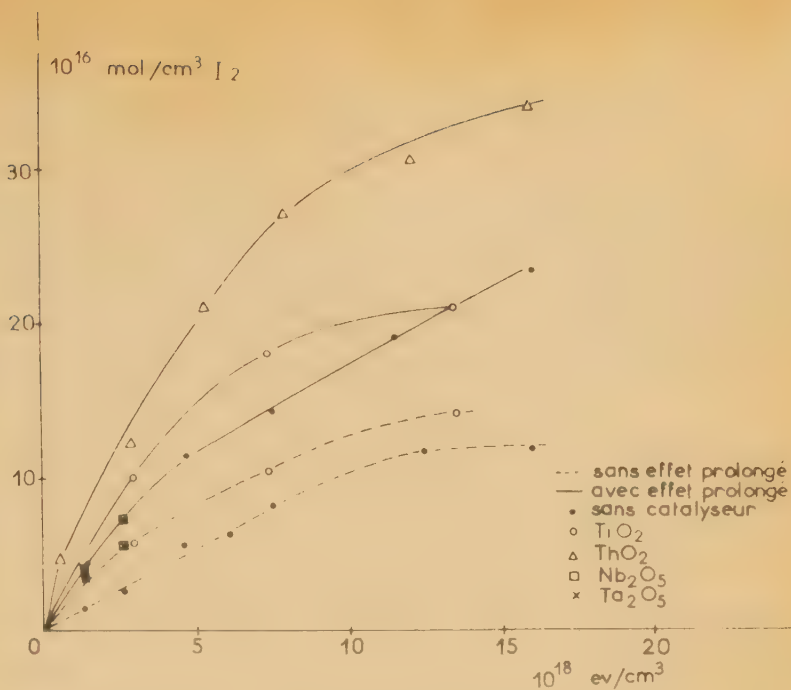
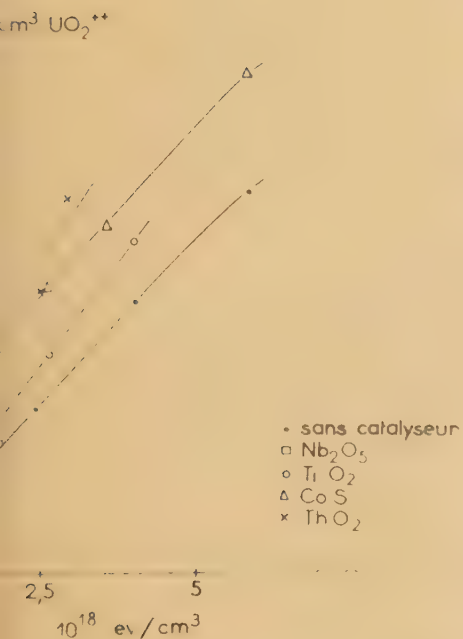


Fig. 8 - Effets des catalyseurs sur l'oxydation radiolytique de KI.



des catalyseurs sur l'oxydation radiolytique d'U^{IV} aux rayons γ.

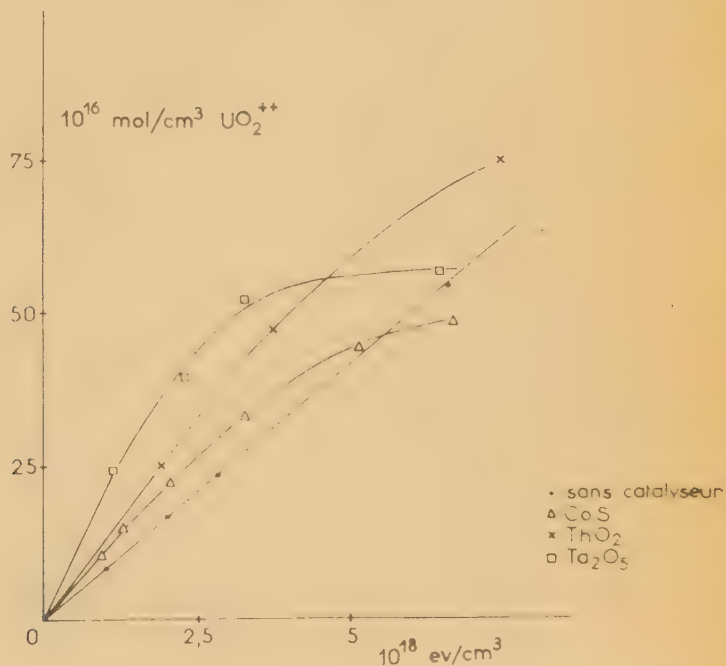


Fig. 10 - Effets des catalyseurs sur l'oxydation radiolytique d'U^{IV} aux rayons X.

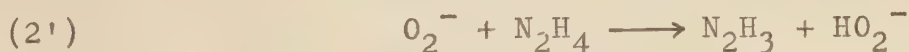


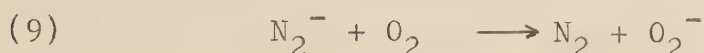
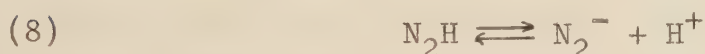
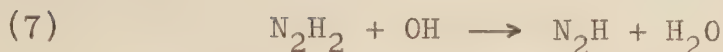
Cette suite de réactions conduit à la seule formation d'azote conformément aux observations expérimentales. L'eau oxygénée mesurée avec $G = 0,7$ aurait alors comme origine les combinaisons $\text{OH} + \text{OH}$, dont le produit n'a pas été détruit par les radicaux libres.

En solution alcaline, le rendement initial en présence d'oxygène est très élevé ($G \sim 20$) et dépasse largement les limites habituellement admises pour le nombre de radicaux libres produits par 100 eV dans l'eau. Il est donc nécessaire d'envisager ici aussi un mécanisme de réaction en chaîne. Pour établir la nature de celle-ci on doit prendre en considération le caractère acide des radicaux libres azotés. Il est en effet certain que le caractère acide devient de plus en plus prononcé, lorsque le rapport N/H augmente, c'est-à-dire lorsqu'on passe par les intermédiaires N_2H_4 , N_2H_3 , N_2H_2 , N_2H , de NH_3 à l'acide azothydrique, HN_3 . Déjà pour l'hydrazine elle-même, la dissociation acide n'est pas négligeable, puisque la constante K de $\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}^+$ est évaluée à $5,75 \cdot 10^{-9}$ (16), alors que la constante de dissociation basique est de $0,785 \cdot 10^{-6}$. La valeur de K donnée par Yost et Russel (17) pour $\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$ est $1,8 \cdot 10^{-5}$.

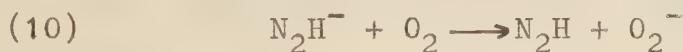
La même allure se retrouve d'ailleurs pour les composés oxygénés : H_2O est neutre, H_2O_2 est légèrement acide, et HO_2 franchement acide ; pour les composés carbone-hydrogène : C_2H_6 est apolaire, tandis que C_2H_2 présente un caractère acide.

Ces considérations nous amènent à proposer la chaîne suivante pour les solutions alcalines :





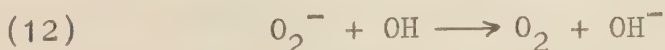
Le transfert de charge indiqué par la réaction (9) semble justifié, étant donné que l'affinité électronique de N_2 est certainement plus petite que celle de O_2 , mais il se pourrait que ce transfert se produise à un stade précédent, par exemple :



La substitution de ces réactions à (7') et (9) ne change rien au résultat final.

A pH 13 et au-delà, on doit prendre en considération la dissociation $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$. La vitesse de la réaction (4') devrait alors diminuer par suite de la répulsion électrostatique entre N_2H_2^- et HO_2^- , ce qui explique la baisse du rendement observé à ces pH.

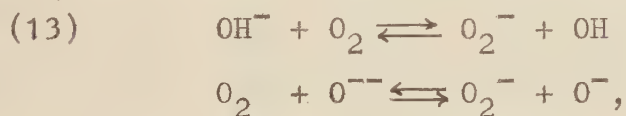
Enfin, aux très faibles concentrations d'hydrazine, la chaîne est pratiquement supprimée par suite de la prépondérance de réactions de terminaison du type :



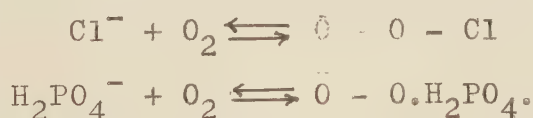
e) Auto-oxydations.

Les phénomènes d'auto-oxydation sont en relation étroite avec ceux de radio-oxydation en présence d'air et certains stades au moins d'un mécanisme établi pour les uns doivent se retrouver pour les autres.

Abel a développé dans un grand nombre de publications (¹⁸) une théorie sur l'auto-oxydation qui a des points communs avec nos considérations. Elle en diffère cependant profondément par la nature des transferts électroniques. Abel admet par exemple des réactions de types :



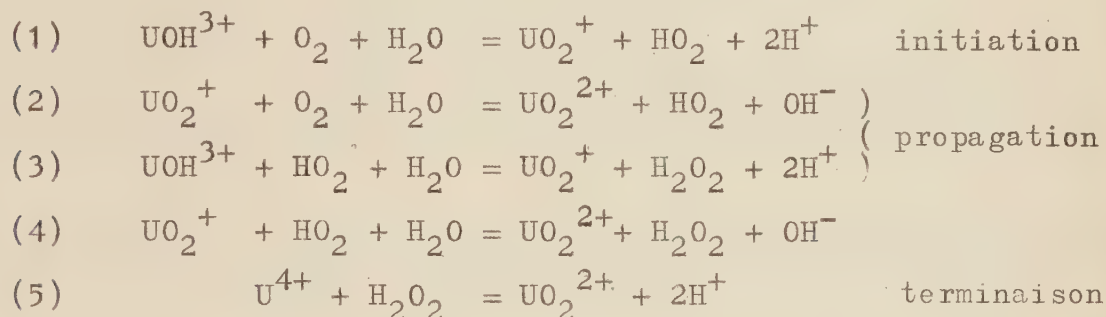
l'ion O^{--} étant le produit de dissociation de OH^- . Dans d'autres cas, Abel suppose une fixation directe de l'oxygène sur un ion tel que H_2PO_4^- ou Cl^- par un mécanisme de transfert et d'addition :



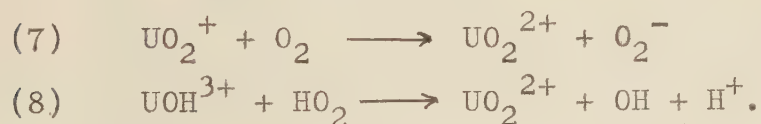
Les réactions de ce type sont cependant associées à une augmentation considérable d'enthalpie libre et sont thermodynamiquement peu probables. La réaction (13) notamment, l'inverse de notre réaction (12), est associée à une augmentation d'enthalpie libre de 61 kcal/mol. Pour l'auto-oxydation de l'hydrazine, Abel admet (¹⁹) l'intervention du radical NH_2 . L'oxydation de celui-ci doit conduire, d'après cet auteur, à la formation non seulement de N_2 et NH_3 , mais encore de N_2O , HNO_2 , HNO_3 , et d'autres produits oxygénés. Or aucun de ces composés ne se forme, ni dans l'oxydation radiochimique ni dans l'auto-oxydation de l'hydrazine. Nous

pensons que le mécanisme proposé plus haut pour la radio-oxydation de l'hydrazine permet d'expliquer aussi les caractères principaux de son auto-oxydation.

Le schéma de l'oxydation radiolytique d' U^{IV} est sans doute aussi valable pour l'auto-oxydation. Halpern et Smith ont proposé récemment (20) une réaction en chaîne pour ce dernier phénomène qui diffère peu de la nôtre. Selon ces auteurs on aurait pour la réaction non catalysée :



Dans ce schéma l'initiation de la chaîne, en l'absence de radicaux libres, est produite directement par l'oxygène, ce qui explique probablement la lenteur du processus. Les réactions (2) et (3) sont analogues à nos réactions.



Il semble cependant que la réaction (7) est préférable à (2), étant plus simple et n'exigeant pas de rupture de liaison. On ne voit pas, d'autre part, pourquoi dans (3) l'action de HO_2 s'arrête à UO_2^+ et ne va pas jusqu'à UO_2^{2+} .

Bibliographie

- (1) Haïssinsky et Duflo, J. Chim. Phys., 1956, 53, 970.
- (2) Haïssinsky et Lefort, *ibid.*, 1956, 53, 527.
- (3) Cottin, *ibid.*, 1956, 53, 913.
- (4) Boyle, Hochanadel, Sworsky et Ghormley, 1ère Conférence de Genève, 1955, P 741.
- (5) Mc Duffie, Rapport amér. CF-52-4-197, 1952.
- (6) Firsov et Ershler, Atomnaia Energuia, 1958, 4, 4 ; 1ère Conférence Soviét. de Chim. Radiations, Moscou, 1957 p. 60.
- (7) Zalkind et Vesselovsky, Action des Radiations ionisantes sur des systèmes inorg. et organ., Acad. Sci. Moscou, 1958, p. 74 ; Miller et Vesselovsky, *ibid.*, p. 93.
- (8) Tchernova, Orekhov et Proskournine, *ibid.*, p. 120.
- (9) El-Shamy et El-Din Zayan, J. Chem. Soc., 1953, 384.
- (10) Nichols, rapport américain MDDC-436.
- (11) Vermeil, Thèse Paris, 1956.
- (12) Anta, Thèse Paris, 1956.
- (13) Pesez et Petit, Bull. Soc. Chim., 1947, 5, 114.
- (14) Lubochinsky et Zalta, Bull. Soc. Chim. Biol., 1954, 36, 1363.
- (15) Dewhurst et Burton, JACS, 1956, 77, 5781.
- (16) Ware, Spulnik et Gilbert, JACS, 1936, 58, 1605.
- (17) Yost et Russell, Systematic Inorg. Chem., Prentice Hall, New York, 1946.
- (18) Abel, Oester. Chem. Z., 1951, 52, 145 ; Z. Elektrochem., 1955, 5, 1903 ; Monatsh. Chem., 1954, 85, 722 et de nombreux autres mémoires au même journal.

(19) Abel, Monatsh. Chem., 1953, 84, 527.

(20) Halpern et Smith, Canad. J. Chem., 1956, 34, 1419.

V. CATALYSE HETEROGENE

Les considérations qui m'ont conduit à entreprendre des recherches sur les effets catalytiques des semi-conducteurs et des métaux dans la radiolyse des solutions aqueuses ont été déjà exposées au chapitre I. Les expériences ont été effectuées en collaboration avec Mme Duflo sur des systèmes dont le comportement radiolytique en solution homogène avait été déjà examiné auparavant dans notre laboratoire : oxydation de l'iodure de potassium, oxydation du sulfate uraneux et réduction de l'o-phénanthroline ferrique (1). Quelques essais ont été faits aussi sur la décoloration du bleu de méthylène et sur la formation et la décomposition de l'eau oxygénée. A ces expériences se rattachent aussi celles qui ont été réalisées précédemment avec Mme Pujou-Koulkès (2) sur la réduction du sulfate d'argent en présence de BaSO_4 et complétées plus récemment.

Conditions expérimentales

Nous avons utilisé comme catalyseurs les oxydes ThO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 et TiO_2 , le sulfure CoS , le noir de platine et le noir de palladium, tous à l'état de poudre. Leur mode de préparation sera indiqué plus loin.

Trois cm^3 de solution contenant en suspension le catalyseur ont été irradiés soit aux rayons γ de 75 curies de radio-cobalt, soit aux rayons X émis par un tube Holweck démontable à anticathode de tungstène. Le tube fonctionnait à 60 kv et 15 mA ; d'après les mesures d'absorption dans l'aluminium et dans l'eau, l'énergie moyenne des rayons filtrés à travers 0,06 mm d'aluminium était de 19 kv environ.

Dans le cas des rayons γ et d'irradiation en

présence d'air, la solution se trouvait dans un tube cylindrique en pyrex de 15 mm de diamètre où le catalyseur était en quantité de 3 mg/cm^3 maintenu partiellement en suspension par un léger barbotage d'air. Nous avons en effet observé que cette agitation favorisait considérablement l'influence des catalyseurs sur les rendements. Quelques expériences ont été faites sur des solutions dégazées par la technique de congélations et liquéfactions successives. L'intensité, déterminée par l'oxydation du sulfate ferreux ($G = 15,6$), était de $5,3$ ou $0,7 \cdot 10^{18} \text{ ev/cm}^3 \cdot \text{h}$. L'absorption du rayonnement par le catalyseur ne dépassait pas $0,2 \%$ de l'énergie absorbée par la solution.

Les solutions irradiées aux rayons X se trouvaient dans une cuvette cylindrique en pyrex, ouverte en haut, de $2,5 \text{ cm}^2$ de surface. La poudre du catalyseur a été maintenue en suspension à l'aide d'un agitateur magnétique. L'intensité, déterminée ici aussi à l'aide du sulfate ferreux ($G = 15,0$), était de $14 \cdot 10^{18}$ en présence d'air et de $8 \cdot 10^{18} \text{ ev/cm}^3 \cdot \text{h}$ pour les solutions dégazées (absorption par la paroi de la cuvette fermée). L'absorption d'énergie par le catalyseur était bien plus importante qu'avec les rayons γ , mais comme il s'agit ici de photoélectrons de très faible parcours, une petite fraction seulement de cette énergie pouvait atteindre le liquide et produire sa radiolyse. Nous verrons d'ailleurs que les effets observés ne peuvent en tout état de cause s'expliquer par cette absorption supplémentaire.

Chaque expérience en présence d'un catalyseur était accompagnée de l'irradiation d'une solution identique exempte de celui-ci. Une solution-témoin, non irradiée mais contenant le catalyseur, permettait de tenir compte des effets thermiques éventuels de ce dernier, par exemple sur l'auto-oxydation. Les trois solutions étaient dosées immédiatement avant et à la fin de l'irradiation et périodiquement, pendant

plusieurs heures, après celle-ci. L'expérience a en effet montré l'existence d'effets prolongés (after-effect), parfois plus importante qu'en l'absence de catalyseurs.

Les méthodes de dosage chimique seront indiquées à propos de chaque système. Nous avons cherché autant que possible à déterminer les produits formés et non la disparition du composé irradié de manière à avoir des mesures par défaut dans les cas éventuels d'adsorption sur le catalyseur.

Résultats expérimentaux.

a) Oxydation de l'iodure de potassium.

Nous avons utilisé des solutions 10^{-2} M en KI et ayant un pH voisin de 3. L'irradiation de ces solutions conduit à la libération d'iode et à la formation d'eau oxygénée qui réagit lentement avec l'iodure restant en l'oxydant. Nous avons donc dosé l'iode immédiatement après l'irradiation et suivi l'augmentation de sa concentration jusqu'à une valeur constante. La durée de cet effet prolongé en absence de catalyseur est de l'ordre de quelques heures, mais généralement le dosage final se faisait 15 h après la fin de l'irradiation. La quantité d'iode libérée ne semble pas dépendre de la présence du catalyseur dans la solution après l'irradiation.

Le dosage a été effectué en présence d'un excès de KI au spectrophotomètre Jobin et Yvon en mesurant l'absorption à 410 mμ. Afin d'éviter des pertes éventuelles d'iode par barbotage d'air aux rayons γ, nous avons opéré dans ce cas de préférence aux rayons X.

Comme catalyseurs nous avons utilisé des poudres de ThO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 . Les trois derniers sont des

produits Prolabo purs, tandis que la thorine a été préparée en précipitant de l'hydroxyde de thorium par addition d'ammoniaque à une solution de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, lavage et calcination à 300°C .

Les résultats des mesures sont indiqués dans la figure 8. En absence de catalyseur le rendement initial mesuré immédiatement après l'irradiation (pour des doses faibles) est $G = 1,0$ et le rendement global pour les mêmes doses est 3,1. En présence de Ta_2O_5 ou Nb_2O_5 ils deviennent respectivement 2,6 et 3,4 avec TiO_2 2,9 et 4,0. Dans ces cas l'effet du catalyseur s'exerce donc pendant l'irradiation. Avec l'augmentation de la dose, les rendements tendent à diminuer tant en absence ^{qu'en présence} de ces catalyseurs (voir fig. 8). Avec la thorine, d'autre part, le rendement initial après l'irradiation est 3,2 et avec l'effet prolongé 10, ce qui correspond à une multiplication des deux rendements par un facteur 3. Avec la thorine de commerce (Société des Terres Rares) calcinée probablement à haute température nous n'avons observé aucune augmentation de rendement. En effet, une thorine préparée par nos propres soins et calcinée à 1100°C n'a donné aucun effet, tandis qu'avec un échantillon calciné à 700°C , l'effet a été intermédiaire.

L'utilisation répétée de la même poudre, sans régénération, fait diminuer graduellement son activité. Pour une dose de $2,9 \cdot 10^{18} \text{ eV/cm}^3$ absorbée dans chaque expérience et $6,6 \text{ mg/cm}^3$ de thorine nous avons trouvé successivement les quantités d'iode formées (en 10^{16} mol/cm^3) suivantes :

Première solution	13,1
deuxième solution	11,3
troisième solution	10,1
quatrième solution	9,1
(sans catalyseur)	8,0.

Ce résultat montre bien que les effets catalytiques observés ne sont pas dûs à une absorption supplémentaire de l'énergie par les poudres.

Enfin, les irradiations de solutions dégazées ont montré qu'en présence de ThO_2 ou de Ta_2O_5 les rendements augmentent seulement de 12 %. Nous ne pouvons d'ailleurs pas exclure la possibilité que des traces d'oxygène soient restées dans les solutions. L'auto-oxydation des solutions aérées de KI ne varie pratiquement pas par la présence de ThO_2 ou de TiO_2 et croît légèrement en présence de Ta_2O_5 ou de Nb_2O_5 .

b) Oxydation du sulfate uraneux.

Les solutions de $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, $2 \cdot 10^{-3}$ M dans H_2SO_4 0,8 N, ont été préparées et dosées par les procédés décrits plus haut : réduction électrolytique du sulfate d'uranyle, mesure spectrophotométrique d' U^{IV} à 650 m μ et d' U^{VI} à 290 m μ . En dehors des catalyseurs déjà mentionnés, on a examiné l'effet du sulfure de cobalt que nous avons préparé en le précipitant par addition de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à une solution de CoSO_4 0,1 M. Ce sulfure est constitué par un mélange d'une fraction insoluble dans les acides et une fraction soluble. Nous avons éliminé la première soit par lavage avec une solution tiède de H_2SO_4 3 N, soit, procédé plus efficace, par ébullition dans HCl 2 N à reflux. Pour s'assurer que les effets observés sur les solutions d'uranyle en présence de ce sulfure ne sont pas dûs à une catalyse homogène produite par les traces passées en solution, on a irradié des solutions d'acide sulfurique contenant du sulfure et après séparation de la poudre, on y a ajouté du sulfate uraneux. L'irradiation de ces solutions a donné des résultats identiques à ceux qu'on obtient avec des solutions qui n'ont pas été au contact du sulfure. Une vérification analogue a été effectuée sur la

thorine qui se dissolvait très légèrement sous l'action du rayonnement.

Les effets des divers catalyseurs sont indiqués dans les figures 9 (rayons γ) et 10 (rayons X). En absence de catalyseurs, pour l'irradiation de solutions d'U (SO₄)₂ traversées par un courant d'air, l'effet prolongé est négligeable. Il n'en est pas de même avec les divers catalyseurs, surtout en présence de la thorine. Sa durée est alors de 2 à 3 h environ. Les valeurs portées sur les figures comprennent l'effet prolongé, tandis que dans le tableau suivant sont indiqués les rendements sans et avec effet prolongé, lorsque celui-ci est important.

catalyseur	rayons γ		rayons X	
	sans effet prolongé	avec effet prolongé	sans effet prolongé	avec effet prolongé
sans	10,5	10,5	8,5	8,5
CoS	-	20	-	11
ThO ₂	13,8	20	10,4	12
Ta ₂ O ₅	-	-	10	20
TiO ₂	-	13,5	-	-
Nb ₂ O ₅	-	13	-	-

On voit que la thorine et CoS doublent le rendement aux rayons γ et que l'oxyde de tantale fait passer le rendement de 8,5 à 20 aux rayons X. Les autres catalyseurs ont des effets moins importants, mais contrairement au cas de KI, on arrive ici à oxyder complètement le sulfate uraneux avec des rendements élevés.

Aucun effet catalytique n'a été observé avec des solutions dégazées contenant ThO₂ ou CoS et irradiées

aux rayons γ ou bien Ta_2O_5 aux rayons X. Par contre, tous les semi-conducteurs utilisés augmentent considérablement la vitesse d'auto-oxydation du sulfate uraneux en solution aérée, qui est multipliée par 1,5 environ. Avec le noir de platine et le noir de palladium elle augmente 50 fois, ce qui nous a empêchés d'étudier leurs effets sur la radio-oxydation. Le palladium a été préparé par réduction d'une solution de $PdCl_2$ 0,2 M avec de l'hypophosphite et séchage à $110^\circ C$; la poudre de platine était d'origine commerciale.

Dans le cas de la thorine en présence d'air l'effet prolongé correspond à 6,2 (ou 12,4 équivalents) ions d' U^{IV} oxydés par 100 eV. L'effet prolongé est moins important, mais encore très appréciable pour l'oxydation de KI en présence du même catalyseur et correspond à $G = 6,9$. Cet effet prolongé pourrait être attribué soit à l'eau oxygénée formée en excès dans les solutions irradiées en présence de ThO_2 , soit à une adsorption irréversible de H_2O_2 ou de l'oxygène actif sur la surface du catalyseur, par exemple, à la formation du peroxyde ThO_3 qui réagirait lentement avec les réducteurs. Cependant les mesures faites sur la formation d'eau oxygénée dans l'eau irradiée aux rayons γ en présence de la thorine et d'autres catalyseurs ont indiqué une diminution plus ou moins importante du rendement. La première hypothèse est donc à exclure. Pour vérifier la seconde nous avons effectué les expériences suivantes.

Trois cm^3 d'eau ou d'acide sulfurique dilué ont été irradiés en présence de thorine (3 mg/cm^3) pendant un temps déterminé. Après irradiation le liquide a été rapidement remplacé par une solution d' U^{IV} ou de KI qui a été laissée au contact du catalyseur pendant 5 ou 15 h. On a déterminé l'eau oxygénée formée dans le liquide irradié et U^{VI} ou I_2 dans la deuxième solution.

Bien que les résultats avec l'uranium se soient avérés peu reproductibles, on peut néanmoins affirmer que le catalyseur a acquis pendant l'irradiation une capacité faible, mais nette, d'oxyder soit U^{IV} , soit I^- . L'effet croît avec la durée d'irradiation. A titre d'exemple une solution de H_2SO_4 10^{-3} N environ (pH 2,7) a été irradiée avec une dose totale de 70 eV/cm^3 . h. La quantité de H_2O_2 formée dans cette solution a été de $21 \cdot 10^{16}$ molécules/ cm^3 , la quantité d'iode formée après séparation de 92 à 93 % du premier liquide, a été de $7 \cdot 10^{16}$ molécules/ cm^3 . Nous allons par la suite appeler ce phénomène effet retardé.

c) Réduction de l'o-phénanthroline ferrique.

Les solutions de ferrine brune, 10^{-3} M à pH 2, ont été préparées par addition de l'o-phénanthroline à une solution de sulfate ferrique dans un rapport molaire 3 à 1. On dose la ferroïne produite en solution, tamponnée par l'acétate, spectrophotométriquement à $510 \text{ m}\mu$ ⁽³⁾. L'effet prolongé est ici notable et nous avons effectué les dosages immédiatement après l'irradiation aux rayons X et au moins 6 heures plus tard.

Nous avons utilisé dans ce cas comme catalyseurs ThO_2 , CoS , Pt et Pd . Leurs actions, sans effet prolongé, sont très faibles (fig. 11) ; avec ThO_2 le rendement est même plus faible qu'en son absence. Par contre, le rendement global comprenant l'effet prolongé est presque doublé pour chacun de ces catalyseurs en passant de 6 à 11. L'effet retardé est dans ce cas pratiquement nul et aucun effet n'a été observé sur les solutions dégazées contenant de la thiorine.

d) Décoloration du bleu de méthylène.

L'étude de ce système présente plusieurs difficultés. D'une part, on a été obligé de déterminer ici non pas le produit formé mais la disparition du bleu de méthylène qu'on dosait au spectrophotomètre à 246 mμ. Le colorant est adsorbé sur la surface des poudres utilisées, on en a tenu compte en rapportant les mesures aux solutions non irradiées contenant la même quantité de catalyseur. D'autre part, la décoloration se poursuit après l'irradiation en donnant des valeurs peu reproductibles en présence notamment de platine. La seule conclusion que nous pouvons actuellement tirer des mesures sur des solutions aérées, 5.10^{-5} M à pH 4 irradiées aux rayons γ, est que le G de destruction passe approximativement de 0,17 à 0,21 en présence de thorine ou de platine.

e) Réduction du sulfate d'argent.

Nous avons observé avec Mme Pujo-Koulikès, il y a déjà quelque temps ⁽²⁾, que le rendement de réduction d'Ag₂SO₄ en solution aqueuse aérée, irradiée aux rayons γ est considérablement augmenté en présence de divers solides, notamment de BaSO₄ (fig. 12). Ces expériences ont été reprises avec Mme Duflo en utilisant la thorine comme catalyseur. Les résultats obtenus sont également indiqués dans la figure, qui montre que les deux catalyseurs ont pratiquement le même effet.

Ici encore en solution dégazée on ne constate aucun effet catalytique de la thorine (G = 1,15).

f) Discussion.

Ainsi, tant les semi-conducteurs que les métaux

part, l'excitation peut difficilement expliquer l'effet redé observé avec la thorine.

Le nombre de solutés et de catalyseurs que nous avons étudiés est encore trop limité pour tirer des conclusions définitives sur le mécanisme de la catalyse hétérogène que nous avons mise en évidence. Tout au plus vais-je essayer d'établir un mécanisme possible pour les expériences d'oxydation en la présence de la thorine.

Nous avons vu que celle-ci acquiert et conserve un certain pouvoir oxydant indépendant de la solution (effet redé). On peut alors supposer que le radical HO_2 formé en présence d'oxygène réagit avec ThO_2 selon le processus :



La différence des ΔF de HO_2 et OH n'est que de + 5 kcal/mol, celle de ThO_2 et ThO_3 dans le volume est aussi positive, puisqu'elle correspond à la substitution de - 0 - 0 - 0 - à - 0 - 0 -, mais elle ne l'est probablement pas sur la surface où, d'une part on gagne l'énergie d'adsorption de HO_2 et d'autre part un nombre important d'atomes se trouvent dans un état non saturé. A l'appui de ce point de vue, je citerai les expériences de Byrne (5) qui a étudié l'action des radicaux OH , produits par décharge électrique dans la vapeur d'eau, sur W_2O_5 . Il a observé la réaction :

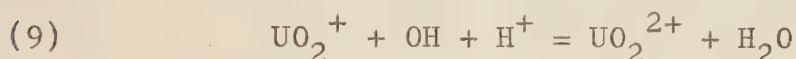


Or, la différence des ΔF de W_2O_5 et WO_3 est d'après Latimer seulement de - 3,4 kcal/mol, tandis que celle de OH et H est + 54 kcal/mol. Malgré cela, l'auteur admet d'après ses expériences que la réaction (2) est exothermique. Nous n'admettons pas pour nos expériences une réaction analogue, qui expliquerait très bien les observations en présence d'oxygène ($\text{H} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2$ qui oxyde trois ions I^- au lieu

d'un par OH et qui propage la chaîne dans le cas d' U^{IV}), mais qui devrait se produire aussi en l'absence de ce gaz et augmenter les rendements.

La réaction (1), par contre, rend compte du moins qualitativement de nos observations tant pour U^{IV} que pour l'iodure.

Nous avons dans le premier cas admis en solution homogène la chaîne :



où les numéros des divers stades sont ceux du chapitre IV. D'après notre hypothèse, la réaction (1) se substitue, du moins partiellement, à (8) en présence de thorine. La chaîne est propagée comme précédemment par le radical OH et la réaction (6), mais la probabilité de celle-ci, relativement à la terminaison de chaîne (9), serait accrue par suite de la forte concentration locale de UOH^{3+} adsorbé sur la surface. D'autre part, l'oxygène actif s'accumulerait dans le catalyseur sous forme de ThO_3 qui réagirait tout comme H_2O_2 , mais plus lentement, avec U^{IV} pendant et surtout après l'irradiation. Ce mécanisme explique ainsi et l'effet prolongé et l'effet retardé.

Dans l'oxydation de l'iodure, on aurait par la réaction (1) l'oxydation de trois équivalents, tandis qu'en absence de catalyseur, l'existence d'un effet prolongé très important ($G = 3,1 - 1$) montre que les radicaux HO_2 agissent par l'intermédiaire de H_2O_2 qui est formée à partir de $HO_2 + HO_2$ et est donc 3 fois moins efficace, ce qui correspond très bien à nos résultats ($G = 3,1$ en solution homogène, 10

en présence de thiorine).

Si on adopte pour la catalyse la théorie générale des valences libres de Wolkenstein (6) et de Voievodsky, Wolkenstein et Semionov (7), la réaction (1) s'écrit :



où L° est une valence libre à la surface du réseau. Les deux réactions sont parfaitement équivalentes du point de vue des conséquences chimiques, mais la réaction (3) implique la longévité d'un radical peroxyde sur la surface. Elle a, d'autre part, une portée plus générale que (1), mais sa vérification demande de nouvelles expériences sur d'autres systèmes.

Bibliographie

- (1) Haïssinsky et Duflo, 2ème Conférence de Genève, 1958, P 1233.
- (2) Haïssinsky et Pujol, C.R., 1955, 240, 2530.
- (3) Pucheault, J. Chim. Phys., 1955, 52, 695.
- (4) Vesselovsky, Miller et Choub, Recueil des travaux en chimie des radiations, Acad. Sci. URSS, Moscou, 1955, p. 49.
- (5) Byrne, 3d Symposium on combustion phenomena, Baltimore, 1949, p. 481.
- (6) Wolkenstein, Conférence sur les phénomènes de catalyse et d'adsorption, Moscou, 1955, 79.
- (7) Voiévodsky, Wolkenstein et Semionov, Conférence sur la cinétique chimique et la réactivité, Moscou, 1955, p. 423.

VI - RESUME ET CONCLUSIONS

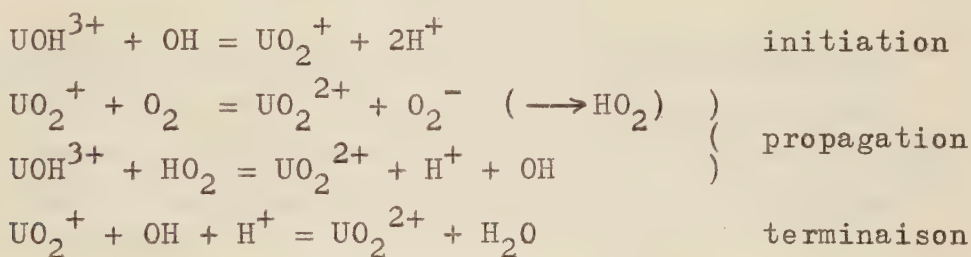
Après avoir rappelé quelques facteurs essentiels qui déterminent l'évolution d'une solution aqueuse soumise aux effets des rayonnements ionisants on souligne plus particulièrement l'"effet oxygène" dans ces phénomènes. Le rôle du radical libre HO_2 et ses caractéristiques principales sont ensuite examinés de même que l'influence possible du pH sur les transformations radiolytiques de l'eau.

On mentionne, d'autre part, les diverses voies qui pourraient, en principe, conduire à une augmentation des rendements radiolytiques en solution et on s'arrête plus particulièrement sur l'utilisation des catalyseurs thermiques tels que les semi-conducteurs et les métaux. On souligne l'intérêt que présente du point de vue théorique la recherche d'effets catalytiques éventuels des semi-conducteurs en chimie des radiations.

Pour expliquer l'"activation" de l'oxygène sous l'effet du rayonnement on postule un mécanisme de transfert d'un électron d'un radical libre du solvant ou d'une forme intermédiaire instable du soluté avec formation de O_2^- , anion du radical HO_2 . Il s'avère alors nécessaire de considérer les répercussions que pourraient avoir les actions électrostatiques entre charges de même signe ou de signe contraire sur la compétition entre les divers processus élémentaires radiolytiques. Les conséquences qu'on peut tirer de ces considérations permettent d'expliquer d'une façon satisfaisante, du moins qualitativement, l'effet du pH sur la formation et la décomposition de l'eau oxygénée par l'irradiation, en présence ou en absence d'oxygène, de solutions acides ou de l'eau neutre, aux rayons γ ou aux rayons α . Les effets de

protection en solution dégazée et d'inhibition en solution aérée, exercés par les ions Cl^- et Br^- sont également interprétés.

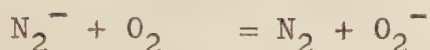
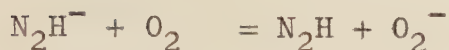
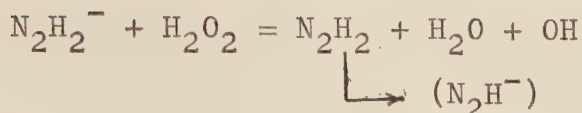
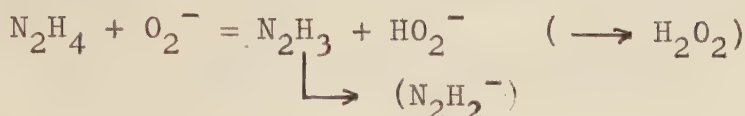
Le mécanisme de transfert électronique entre un produit radiolytique et la molécule O_2 impliquant une réaction en chaîne a été vérifié dans les cas de l'oxydation radiolytique d'uranium tétravalent et de la décomposition radiolytique de l'hydrazine. On a étudié dans le premier cas les effets de la concentration, du pH, de l'intensité I et de la nature du rayonnement (γ , X et α), sur les rendements G. Des relations empiriques ont été établies entre ceux-ci et I, et retrouvées théoriquement par l'examen cinétique de la réaction en admettant la chaîne :



De plus, l'équation cinétique dérivée de ce schéma à l'aide de la méthode de l'état stationnaire a permis de déterminer le nombre des molécules d'eau décomposées par 100 eV (4,4 pour les rayons γ) en bon accord avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs. La valeur trouvée pour les rayons α est plus faible que celle qu'on admet généralement, ce qui est attribué à la lenteur des réactions entre U^{IV} et les produits radiolytiques de l'eau (U^{IV} mauvais capteur).

Une interprétation qualitative a été donnée pour la décomposition radiolytique de l'hydrazine en milieu alcalin, où les rendements très élevés suggèrent également une réaction en chaîne. On admet dans ce cas que les radicaux libres azotés présentent un caractère acide croissant dans

l'ordre $N_2H_3 < N_2H_2 < N_2H < N_3H$. La chaîne est alors assurée par les processus :



On montre que les considérations développées au sujet des oxydations par le rayonnement s'appliquent aussi bien aux processus d'auto-oxydation des deux composés étudiés et on les compare avec des théories qui ont été proposées par d'autres auteurs.

Dans la dernière partie du travail on décrit les expériences sur l'utilisation de divers semi-conducteurs (ThO_2 , TiO_2 , CoS , etc..) et de métaux nobles (Pt , Pd) dans des réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu sous l'effet des rayons γ , en solution aqueuse. On a constaté qu'en présence d'oxygène les rendements peuvent doubler ou tripler. Les réactions se poursuivent souvent après l'irradiation (effet prolongé) beaucoup plus qu'en absence de catalyseurs, mais les effets dépendent de la nature du système rédox, de la nature du catalyseur et du mode de sa préparation.

Etant donné le stade préliminaire de ces expériences catalytiques on s'abstient d'en donner un mécanisme précis

et définitif, mais on avance néanmoins l'hypothèse que dans le cas des oxydations en présence de la thorine, celle-ci pourrait réagir avec les radicaux libres HO_2 selon l'équation



Le radical OH participerait ainsi à la chaîne d'oxydation d' U^{IV} avec plus d'efficacité qu'en phase homogène par suite de sa formation sur la surface du catalyseur, siège d'adsorption de l'espèce réagissante (U^{IV}). L'oxygène actif du peroxyde ThO_3 serait responsable des effets prolongés observés avec l'uranium et avec l'iodure. L'augmentation globale du rendement dans le dernier cas serait due à une meilleure utilisation de l'oxygène actif relativement à la solution homogène, où on a le processus $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$, moins économique.

Les effets catalytiques observés dans la radiolyse des solutions aqueuses constituent un nouveau chapitre de la Chimie des Radiations dont le développement paraît présenter un intérêt considérable tant du point de vue cinétique que par ses aspects pratiques éventuels.

TABLE DES MATIERES

	Pages
I. INTRODUCTION.....	3
a) Radiolyse de solutions aqueuses homogènes	3
b) Solutions irradiées en présence de catalyseurs.....	11
II. CONSIDERATIONS THEORIQUES.....	18
III. FORMATION ET DECOMPOSITION RADIOLYTIQUES DE I. EAU OXYGENEE.....	25
a) Formation et décomposition de l'eau oxygénée dans l'eau pure, neutre ou acide, en l'absence d'oxygène.....	26
b) Formation et décomposition de H_2O_2 en présence d'oxygène.....	29
c) Formation et décomposition de l'eau oxygénée en présence d'ions halogènes...	31
IV. REACTIONS RADIOLYTIQUES EN CHAINE.....	38
a) Oxydation du sulfate uraneux par les rayons γ et X.....	38
b) Oxydation du sulfate uraneux par les rayons α	46
c) Interprétation des résultats sur l'oxydation d' U^{IV}	49

d) Décomposition de l'hydrazine.....	58
e) Auto-oxydations.....	64
V. CATALYSE HETEROGENE.....	68
a) Oxydation de l'iodure de potassium.....	70
b) Oxydation du sulfate uraneux.....	72
c) Réduction de l'o-phénanthroline ferrique	75
d) Décoloration du bleu de méthylène.....	77
e) Réduction du sulfate d'argent.....	77
f) Discussion.....	77
VI. RESUME ET CONCLUSIONS.....	83

